

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química – Física I



**COMPORTAMIENTO CRÍTICO DE FLUÍDOS:
PROPIEDADES ESTÁTICAS Y DINÁMICAS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María Paula Hernández Pascual

Bajo la dirección de los doctores

Ramón González Rubio

Francisco Ortega Gómez

Madrid, 2004

ISBN: 84-669-2663-1

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – FÍSICA I**



**COMPORTAMIENTO CRÍTICO DE FLUIDOS
PROPIEDADES ESTÁTICAS Y DINÁMICAS**

Memoria que para optar al título de
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS
presenta
María Paula Hernández Pascual

Directores:

Dr. D. Ramón González Rubio, Catedrático del Departamento de Química -Física I,
Universidad Complutense de Madrid

Dr. D. Francisco Ortega Gómez, Profesor Titular del Departamento de Química -
Física I, Universidad Complutense de Madrid

Madrid, 2004

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – FÍSICA I
Ciudad Universitaria s/n. 28040 Madrid
Teléfono 91 394 4127 Fax: 91 394 4135

RAMÓN GONZÁLEZ RUBIO, Catedrático del Departamento de Química – Física I de la Universidad Complutense de Madrid, y **FRANCISCO ORTEGA GÓMEZ**, Profesor Titular del Departamento de Química – Física I de la Universidad Complutense de Madrid

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada *Comportamiento crítico de fluidos. Propiedades estáticas y dinámicas* ha sido realizada bajo su dirección por **MARÍA PAULA HERNÁNDEZ PASCUAL**, Licenciada en Ciencias Químicas (Universidad Complutense de Madrid), y que constituye su Tesis para optar al Grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Y para que así conste, y tenga los efectos oportunos, firman la presente a 04 de mayo de 2004

Fdo. Ramón González Rubio

Fdo. Francisco Ortega Gómez

A mis padres

Algo más de diez años han transcurrido desde que empecé mi andadura en la Facultad de Ciencias Químicas. Con sus buenos y menos buenos momentos, me siento privilegiada por sentir ahora la misma ilusión que en aquellos primeros días. Este camino no lo he recorrido sola, por lo que no puedo sino agradecer a todas aquellas personas que han caminado junto a mí el haber contribuido a que esta experiencia mereciera la pena. Las que aquí figuran no son sino una pequeña muestra. Mis disculpas a aquellas que no aparecen, la omisión sólo obedece a la necesidad de brevedad que debe caracterizar estas palabras.

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química – Física I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Dr. Ramón González Rubio y del Dr. Francisco Ortega Gómez. Mi agradecimiento al Dr. Javier Núñez Delgado, Director del mismo durante la mayor etapa de esta Tesis y a su sucesor, Dr. Emilio Aicart Sospedra, por todas las facilidades puestas a mi disposición.

Mi agradecimiento a mis directores, Dr. Ramón González Rubio y Dr. Francisco Ortega Gómez que desde aquel, ahora lejano, verano de 1997 en el que empecé a trabajar en la Tesis de Licenciatura bajo su dirección, y durante los años dedicados a la Tesis Doctoral que ahora concluye, me dieron la oportunidad de aprender y dar los primeros pasos en el mundo de la investigación; gracias por la confianza en mí depositada.

En estos años he tenido la oportunidad de trabajar con distintos miembros del Grupo de Coloides y Sistemas Complejos. No puedo dejar de mencionar a Arturo, Gustavo, Ana, Susana, María, Mercedes y, especialmente, a Paco, con el que he tenido la dicha de compartir despacho durante la mayor parte de los años dedicados a esta tesis y que ha sido una fuente constante de inspiración. Mi recuerdo también a mis compañeros del Departamento de Química –Física I, especialmente a Inma, John y Jesús, por los momentos inolvidables compartidos. Mi agradecimiento también al Personal de Administración y Servicios del Departamento y, en especial, a Ángeles, Jose, Luis, Carmen y Yolanda, así como a la Secretaría de la Facultad, en especial, a Pilar.

No puedo dejar de mencionar a mis profesores durante los años pasados en la facultad, ya sea durante la carrera o en la etapa de investigación; en especial, gracias al Dr. Miguel Ángel Alario y al Dr. José Manuel Pingarrón, que me permitieron ver la Química desde otra perspectiva.

Además de la realización del trabajo experimental de esta Tesis, he tenido el privilegio de trabajar en la oficina de Relaciones Internacionales de la Facultad de Ciencias Químicas. Deseo agradecer esta oportunidad, en primer lugar, al Dr. Francisco Montero y, en Pabellón de Gobierno, a D. Fernando de Hipólito y a su equipo, especialmente a Juan Carlos. Gracias también al Dr. Jesús Santamaría, al Dr. Reyes Jiménez Aparicio, al Dr. Gabriel Ovejero y al Dr. José Luis Sotelo. Todos ellos me iniciaron en el conocimiento de los Programas Europeos; nunca podré olvidar su apoyo, confianza y todo lo que aprendí en este tiempo.

Mi gratitud a la Dra. Raffaella Pagani Balletti porque gracias a ella he tenido la oportunidad de participar en los primeros pasos del Proceso de Bolonia, del Espacio Europeo de Educación Superior, en nuestro país. Ha sido mi maestra y, como los primeros profesores de un niño, esos que permanecen entrañablemente en la memoria, siempre recordaré con afecto y cariño, nunca podré olvidar todo lo que ha hecho por mí.

Mi agradecimiento también al Dr. Pedro Chacón Fuertes, al Dr. Javier García Cañete, y al Dr. Ramón Rodríguez Pons-Esparver, por su apoyo y confianza desde aquel accidentado curso de verano en el que nos conocimos, por la oportunidad, junto a la Dra. Pagani, de continuar aprendiendo a su lado.

Asimismo, en esta última etapa, mi agradecimiento no puede sino hacerse extensivo a mis compañeros en la Dirección General de Universidades y, especialmente, a Monste, Belén, Susana y Mari, por su cálida acogida desde el primer día, por todos los momentos que hemos tenido la fortuna de compartir y porque, sin su apoyo, todo habría sido sin duda más difícil.

Mi agradecimiento también para todas aquellas personas, Conchi, Teresa, Lourdes, Loli, Adelia y tantas otras, por los momentos que compartimos y que, sin duda, hicieron esta etapa más agradable si cabe. Mil gracias a Sara, Pablo, Paz y Javi, porque a lo largo de todos estos años nuestra relación ha fructificado en una sincera amistad.

Gracias también a mi familia, a mis abuelos, tíos y primos, por su apoyo y comprensión cuando a lo largo de todos estos años el trabajo me impedía compartir con ellos tantos momentos, gracias por hacer todo más fácil. Por último, y muy especialmente, gracias a mis padres. Con ellos aprendí *tudo o que eu devia saber na vida. E uma coisa lançou profundas raízes em mim: a convicção de que a moral é o fundamento das coisas; a verdade, a substância de qualquer moral*, el coraje para defenderlo también lo aprendí con su ejemplo. Esta Tesis es tan mía como suya. Va por ellos.

Life is not easy for any of us. But what of that?

We must have perseverance

And, above all, confidence in ourselves.

*We must believe that we are gifted for something,
and that this thing, at whatever cost, must be attained.*

Marie Curie

INDICE

<i>Índice de Figuras</i>	xvii
<i>Índice de Tablas</i>	xxiii
Resumen	xxv
Prólogo	xxxi

CAPÍTULO 1: FENÓMENOS CRÍTICOS. FUNDAMENTOS

Introducción	3
Evolución histórica	9
Período clásico	9
Nueva etapa: Período moderno (1940 – actualidad)	14
Teoría del Grupo de Renormalización	19
Sistemas complejos	21
Fluidos iónicos	23
Teoría de Anisimov y Sengers	24
El sistema 3- metilpiridina+H₂O+NaBr	27
Referencias	30

CAPÍTULO 2: DATOS EXPERIMENTALES. OBTENCIÓN Y ANÁLISIS ESTÁNDAR

Preparación de muestras. Metodología básica	35
Densidad	36
<i>Densidad en fluidos críticos</i>	39
Viscosidad	39
<i>Viscosidad en fluidos críticos</i>	42
Dispersión de luz	43
<i>Dispersión de luz estática</i>	43
<i>Dispersión de luz estática en fluidos críticos</i>	45

CAPÍTULO 2: DATOS EXPERIMENTALES. OBTENCIÓN Y ANÁLISIS ESTÁNDAR

Dispersión de luz

<i>Dispersión de luz dinámica</i>	46
<i>Dispersión de luz dinámica en fluidos críticos</i>	52
<i>Preparación de muestras</i>	53
<i>Dispositivo experimental</i>	54

Conductividad

<i>Célula de conductividad</i>	64
<i>Medida de R_p. Puente de autobalance.</i>	65
<i>Circuito experimental</i>	67
<i>Obtención de la conductividad</i>	69
<i>Conductividad en fluidos críticos</i>	70

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

<i>La técnica de RMN</i>	72
<i>Determinación de coeficientes de autodifusión</i>	76
<i>Preparación de muestras y dispositivo experimental</i>	83
<i>Coefficientes de difusión: colectivo y autodifusión. Región crítica.</i>	88

Referencias

90

CAPÍTULO 3: PROPIEDADES DE EQUILIBRIO

Densidad

95

Dispersión de luz estática

99

<i>Intensidad de luz</i>	99
<i>Susceptibilidad osmótica</i>	102
<i>Longitud de correlación</i>	105
<i>Comparación con la Teoría de Anisimov Y Sengers</i>	107
<i>Análisis de los resultados experimentales</i>	116

Referencias

122

CAPÍTULO 4: PROPIEDADES DINÁMICAS

Viscosidad	127
Corrección de cizalla a la viscosidad	128
Anomalía crítica	131
Dispersión de luz dinámica	142
Funciones de correlación y funciones de distribución	142
Coeficientes de difusión	150
Ajuste de los coeficientes de difusión	153
Función de Kawasaki	156
Conductividad	159
Dispersión de Maxwell – Wagner	161
Comportamiento crítico	164
Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	170
Coeficientes de autodifusión	173
Tamaño de las entidades en la disolución	177
Referencias	182

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

Conclusiones	187
---------------------	-----

INDICE de FIGURAS

CAPÍTULO 1: FENÓMENOS CRÍTICOS. FUNDAMENTOS

1.1 Diagrama de fases PVT. Diagrama de fases BMT	4
1.2 Diagrama de fases del H ₂ O. Transición líquido – gas	5
1.3 Distintos equilibrios en los diagramas de fase de sistemas fluidos binarios	6
1.4 Parámetro de orden para una transición de primer y segundo orden	7
1.5 Diagrama de fases del CO ₂	10
1.6 Transición líquido – líquido estudiada por van der Waals	11
1.7 De Magnete	11
1.8 Transición orden – desorden en una red cúbica centrada en el cuerpo	12
1.9 Teorías y sistemas experimentales del período clásico	13
1.10 Modelo Ising 2D	15
1.11 Predicciones de las teorías clásicas (Campo Medio) y del modelo Ising 2D	16
1.12 Curvas de coexistencia líquido – vapor (gases)	17
1.13 Cuadro – resumen de los diferentes tipos de universalidad	19
1.14 Esquema de una transformación del Grupo de Renormalización	21
1.15 Una de las líneas de investigación actuales en fenómenos críticos. Cruce (<i>crossover</i>) en distintos tipo de sistemas	23
1.16 Representación generalizada del cruce de Campo Medio a Ising 3D	27
1.17 Sistema estudiado en el presente trabajo	28
1.18 Diagrama de fases del sistema 3-metilpiridina+H ₂ O+NaBr	29

CAPÍTULO 2: DATOS EXPERIMENTALES. OBTENCIÓN Y ANÁLISIS ESTÁNDAR

2.1. Caja de metacrilato y distintos elementos empleados en la preparación de muestras	36
2.2 Esquema del densímetro empleado en las medidas	37
2.3 Dependencia de los parámetros A y B del calibrado de la densidad con la temperatura	38

CAPÍTULO 2: DATOS EXPERIMENTALES.
OBTENCIÓN Y ANÁLISIS ESTÁNDAR

2.4 Esquema del viscosímetro Ubbelohde empleado en las medidas	40
2.5 Calibrado del viscosímetro	41
2.6 Relación entre el espectro de la luz dispersada y la función de correlación de campo	47
2.7 Representación de las fluctuaciones de intensidad de luz dispersada	50
2.8 Función de correlación de intensidades	50
2.9 Esquema del proceso de preparación de muestra para medidas de dispersión de luz	54
2.10 Esquema general del equipo de dispersión de luz empleado en las medidas	55
2.11 Elementos que componen un espectrómetro	57
2.12 Corte transversal de la célula de medida	58
2.13 Esquema del sistema de detección	60
2.14 Sucesión de pulsos procesados por un correlador	61
2.15 Dispositivo experimental empleado en la medida de la conductividad	63
2.16 Esquema de la célula de conductividad empleada en las medidas	64
2.17 Esquema de una célula de conductividad en función del circuito equivalente	66
2.18 Esquema de las conexiones de un puente de autobalance	67
2.19 Circuito experimental definido por el puente de autobalance y la célula de conductividad	68
2.20 Configuración de cuatro terminales	69
2.21 Componentes del campo magnético en la técnica de pulsos	72
2.22 Ejemplo de obtención de la señal FID	74
2.23 Secuencia de pulsos espín - eco	75
2.24 Desplazamiento de fase de la magnetización transversal tras un pulso de 90°	78
2.25 Desplazamiento de fase de la magnetización transversal tras un pulso de 180°	80
2.26 Esquema de la secuencia espín - eco con gradiente pulsado (PGSE)	81
2.27 Secuencia LED	82
2.28 Secuencia BPP - LED	83
2.29 Esquema de un espectrómetro de RMN	84

CAPÍTULO 2: DATOS EXPERIMENTALES.**OBTENCIÓN Y ANÁLISIS ESTÁNDAR**

2.30 Control de temperatura en un equipo de RMN	85
2.31 Espectro del CH ₃ OH	86
2.32 Variación de la temperatura en función del desplazamiento químico	87
2.33 Calibrado de la sonda de temperatura empleada en las medidas experimentales	87

CAPÍTULO 3: PROPIEDADES DE EQUILIBRIO

3.1 Densidad de las tres muestras críticas	96
3.2 Desviaciones de los ajustes de la densidad. Muestra S3	97
3.3 Desviaciones de los ajustes de la densidad. Muestra S4	97
3.4 Desviaciones de los ajustes de la densidad. Muestra S5	98
3.5 Valores experimentales y bibliográficos de la densidad a 25° C	98
3.6 Representación de Ornstein – Zernike. Muestra S3	100
3.7 Representación de Ornstein – Zernike. Muestra S4	100
3.8 Representación de Ornstein – Zernike. Muestra S5	101
3.9 Susceptibilidad osmótica y ajustes al desarrollo de Wegner	103
3.10 Desviaciones de los ajustes de la susceptibilidad al desarrollo de Wegner Muestra S5	103
3.11 Desviaciones de los ajustes de la susceptibilidad al desarrollo de Wegner Muestra S4	104
3.12 Desviaciones de los ajustes de la susceptibilidad al desarrollo de Wegner Muestra S3	104
3.13 Longitud de correlación y ajustes al desarrollo de Wegner	105
3.14 Desviaciones de los ajustes de la longitud de correlación al desarrollo de Wegner	106
3.15 Susceptibilidad osmótica y ajustes a Teoría de Anisimov y Sengers	118
3.16 Desviaciones de los ajustes de la susceptibilidad a la Teoría de Anisimov y Sengers. Muestra S5	118
3.17 Desviaciones de los ajustes de la susceptibilidad a la Teoría de Anisimov y Sengers. Muestra S4	119
3.18 Desviaciones de los ajustes de la susceptibilidad a la Teoría de Anisimov y Sengers. Muestra S3	119

CAPÍTULO 3: PROPIEDADES DE EQUILIBRIO

3.19 Exponente crítico efectivo de la susceptibilidad osmótica	120
3.20 Exponente crítico efectivo de la longitud de correlación	121

CAPÍTULO 4: PROPIEDADES DINÁMICAS

4.1. Viscosidad de las tres muestras críticas	127
4.2. Producto tiempo de relajación - velocidad de cizalla	130
4.3 Adaptación del diagrama de fases del sistema 3-metilpiridina+H ₂ O+NaBr Ajustes de viscosidad	136
4.4 Representación tipo Arrhenius. Muestra S3	137
4.5 Viscosidad para las tres muestras críticas. Ajustes a la Teoría de Acoplamiento de Modos	140
4.6 Desviaciones de los ajustes de la viscosidad a la Teoría de Acoplamiento de Modos	140
4.7a Función de correlación normalizada. Muestra S5 (297.501 K)	142
4.7b Función de correlación normalizada. Muestra S5 (297.501 K)	143
4.8 Funciones de distribución de los tiempos de relajación. Muestra S5 (297.501 K)	143
4.9 Funciones de correlación normalizadas. Muestra S3, $\theta=90^\circ$, a cuatro temperaturas	144
4.10 Anchura, $\theta = 30^\circ$, para las tres muestras críticas	145
4.11 Anchura, $\theta = 90^\circ$, para las tres muestras críticas	146
4.12 Anchura, $\theta = 140^\circ$, para las tres muestras críticas	146
4.13 Tiempos de relajación. $\theta = 30^\circ$	147
4.14 Tiempos de relajación. $\theta = 90^\circ$	147
4.15 Tiempos de relajación. $\theta = 140^\circ$	148
4.16 Ajustes de la función de correlación y <i>afterpulsing</i> . Muestra S3 (288.410 K)	149
4.17 Desviaciones en los ajustes de la función de correlación y <i>afterpulsing</i> . Muestra S3 (288.410 K)	150
4.18 Obtención del coeficiente de difusión. Muestra S5, a 288.204 K, 297.511 K y 305.731 K	151
4.19 Obtención del coeficiente de difusión. Muestra S4, a 288.921 K, 301.143 K y 306.671 K	152
4.20 Obtención del coeficiente de difusión. Muestra S3, a 288.410 K, 297.363 K y 307.261 K	152

CAPÍTULO 4: PROPIEDADES DINÁMICAS

4.21 Coeficientes de difusión para las tres muestras críticas	153
4.22 Ajustes de los coeficiente de difusión	154
4.23 Longitud de correlación. Comparación de los resultados de dispersión de luz estática y dispersión de luz dinámica.	156
4.24 Coeficiente de difusión reducido para la muestra S3. Función de Kawasaki.	157
4.25 Coeficiente de difusión reducido. Función de Kawasaki. Muestra S4	157
4.26 Coeficiente de difusión reducido. Función de Kawasaki. Muestra S5	158
4.27 Resistencia en paralelo en función de la frecuencia. Muestra S3	159
4.28 Resistencia en paralelo en función de la frecuencia. Muestra S4	160
4.29 Resistencia en paralelo en función de la frecuencia. Muestra S5	160
4.30 Dispersión de Maxwell – Wagner para las tres muestras críticas	163
4.31 Desviaciones del ajuste a la dependencia con la temperatura de la dispersión de Maxwell – Wagner. Muestra S3.	163
4.32 Ajustes a la función crítica de la conductividad. Muestra S3 (1 kHz y 1 MHz)	165
4.33 Desviaciones de los ajustes a la función crítica de la conductividad. Muestra S3 (1 kHz y 1 MHz)	165
4.34 Ajustes a la función crítica de la conductividad. Muestra S4 (1 kHz y 1 MHz)	166
4.35 Desviaciones de los ajustes a la función crítica de la conductividad. Muestra S4 (1 kHz y 1 MHz)	166
4.36 Ajustes a la función crítica de la conductividad. Muestra S5 (1 kHz y 1 MHz)	167
4.37 Desviaciones de los ajustes a la función crítica de la conductividad. Muestra S5 (1 kHz y 1 MHz)	167
4.38 FID y espectro de RMN. Muestra S3 (287.01 K), gradiente de campo 14%	170
4.39 FID completa. Muestra S3 (287.01 K)	171
4.40 Espectros completos de RMN. Muestra S3 (287.01 K)	172
4.41 Atenuación de la señal de RMN (secuencia BPP-LED). Muestra S3 (283.15 K) ^1H 12, 13 y 14	174
4.42 Desviaciones relativas del ajuste de la atenuación de la señal de RMN Decaimiento monoexponencial vs. decaimiento biexponencial	174
4.43 Coeficientes de autodifusión para las tres muestras críticas. ^1H 12, 13 y 14	175
4.44 Coeficientes de autodifusión para las tres muestras críticas. ^1H 10 y 11	175
4.45 Coeficientes de autodifusión para las tres muestras críticas. ^1H 10 y 11, y coeficiente de difusión colectivo	176

CAPÍTULO 4: PROPIEDADES DINÁMICAS

4.46 Tamaño de las entidades en la disolución. Modo rápido para las tres muestras críticas. ^1H 12, 13 y 14	177
4.47 Tamaño de las entidades en la disolución. Modo rápido para las tres muestras críticas. ^1H 10 y 11	178
4.48 Tamaño de las entidades en la disolución. Modo lento para las tres muestras críticas. ^1H 12, 13 y 14	178
4.49 Tamaño de las entidades en la disolución. Modo lento para las tres muestras críticas. ^1H 10 y 11	179
4.50 Tamaño de las entidades en la disolución. Dispersión de luz dinámica y resonancia magnética nuclear. Comparación con dispersión de luz estática.	181

INDICE de TABLAS

CAPÍTULO 1: FENÓMENOS CRÍTICOS. FUNDAMENTOS

1.1 Definición de los exponentes críticos más comunes para sistemas fluidos	8
1.2 Relaciones entre los exponentes críticos	8
1.3 Exponentes críticos para dos tipo de universalidad en el Modelo Ising	8

CAPÍTULO 2: DATOS EXPERIMENTALES. OBTENCIÓN Y ANÁLISIS ESTÁNDAR

2.1 Características de los reactivos empleados en la preparación de muestras	35
2.2 Características de las muestras estudiadas	36
2.3 Parámetros del calibrado del densímetro	39
2.4 Reactivos empleados en el calibrado del viscosímetro	41
2.5 Velocidad de decaimiento en función de los límites de la función de Kawasaki	53
2.6 Variables fundamentales de un laser	56
2.7 Componentes esenciales de un espectrofotómetro	56
2.8 Función de correlación. Ejemplo y proceso general	61
2.9 Parámetros esenciales para la obtención de una buena función de correlación	62

CAPÍTULO 3: PROPIEDADES DE EQUILIBRIO

3.1 Parámetros de ajuste de la densidad	96
3.2 Detalle de las medidas realizadas para el estudio de la intensidad de luz dispersada por las muestras críticas	101
3.3 Amplitudes del desarrollo de Wegner para la susceptibilidad osmótica	102
3.4 Amplitudes del desarrollo de Wegner para la longitud de correlación	106
3.5 Expresiones de la Teoría de Anisimov y Sengers Límites de Campo Medio e Ising	113
3.6 Parámetros de la Teoría de Anisimov y Sengers para el ajuste de la susceptibilidad osmótica y la longitud de correlación	117

CAPÍTULO 4: PROPIEDADES DINÁMICAS

4.1 Distancia al punto crítico a partir de la cual son necesarias correcciones de cizalla	131
4.2 Ecuaciones para la contribución no crítica de la viscosidad	134
4.3 Expresiones empleadas en los primeros ajustes de los datos de la viscosidad	135
4.4 Selección de puntos para el ajuste de la contribución no crítica de la viscosidad	135
4.5 Modelo empleado en el ajuste de la viscosidad	137
4.6 Parámetros del ajuste de la viscosidad a la Teoría de Acoplamiento de Modos	139
4.7 Número de funciones de correlación experimentales obtenidas	144
4.8 Ajustes de una función de correlación. <i>Afterpulsing</i>	150
4.9 Producto tiempo de relajación - vector de onda a tres ángulos de dispersión	151
4.10 Parámetros del ajuste del coeficiente de difusión	154
4.11 Conductividad. Datos experimentales obtenidos en el estudio dependencia con la frecuencia	161
4.12 Datos experimentales obtenidos en el estudio de la conductividad (1 kHz y 1 MHz)	161
4.13 Parámetros del ajuste de la conductividad a su función crítica. Muestra S3	168
4.14 Parámetros del ajuste de la conductividad a su función crítica. Muestra S4	168
4.15 Parámetros del ajuste de la conductividad a su función crítica. Muestra S5	168
4.16 Intervalo de temperaturas en el que se han obtenido espectros de RMN	172

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento crítico del **sistema 3 – metilpiridina + H₂O + NaBr** a tres concentraciones de NaBr distintas, $X = 0.14, 0.15$ y 0.16 (X , fracción en peso de sal). Presenta una curva de coexistencia con una temperatura consoluta inferior (TCI) y una temperatura consoluta superior no accesible experimentalmente. Este estudio se ha centrado en la TCI, en adelante denominada T_c , temperatura crítica. Se ha medido la **densidad** en un amplio intervalo de temperaturas. Se han realizado ajustes para obtener el exponente crítico α , pudiéndose ajustar con $\alpha = 0.11$, muy cercano al valor teórico del modelo Ising 3D, no siendo necesario ningún término de corrección de escala a la contribución crítica de la densidad.

En relación a la **intensidad de luz dispersada**, obtenida con medidas de dispersión de luz estática, es importante destacar la ausencia de dispersión de fondo significativa a temperaturas alejadas de la crítica para las tres muestras estudiadas, a diferencia de estudios previos de Anisimov *et al.* Se ha observado también el aumento en la intensidad de luz con el aumento en la concentración de sal.

Se han obtenido la susceptibilidad osmótica y la longitud de correlación. Los valores de **susceptibilidad** (χ) se han ajustado a un desarrollo de Wegner obteniéndose, para la primera corrección del desarrollo, valores negativos para las muestras con $X = 0.16$ y 0.15 , lo que indica una transición de Ising a Campo Medio no monótona, aunque el desarrollo de Wegner no es capaz de ajustar los datos experimentales en el intervalo de temperaturas reducidas $\varepsilon = 10^{-3}$ - 10^{-2} , situación que no cambia con la incorporación de términos adicionales. La **longitud de correlación** (ξ) también se ha analizado tomando como punto de partida el desarrollo de Wegner. No obstante, debido a que lejos del punto crítico la pendiente de las representaciones T/I vs q^2 es superior al error experimental, el intervalo de temperatura para el cual han podido obtenerse resultados es más reducido que para la susceptibilidad, por lo que ha sido necesario realizar ajustes simultáneos con la viscosidad. Así, se ha obtenido que la amplitud crítica principal (ξ_0) aumenta con la composición de NaBr, aunque no se ha encontrado una tendencia sistemática para el signo de la primera corrección (ξ_1), lo que puede estar relacionado con el limitado intervalo de temperatura para el cual ha sido posible obtener valores de la longitud de correlación. La aplicación de la **Teoría de Anisimov y Sengers** a la susceptibilidad y a la longitud de correlación ha conducido a la obtención de valores de Λ y \bar{u} muy parecidos a los de Jacob *et al.* El aumento en el contenido de sal provoca la disminución de c_1 y Λ . Este último

caso está asociado a un menor tamaño de la región dominada por las fluctuaciones y, por tanto, el régimen asintótico resulta menos accesible al estudio experimental. Los valores $\bar{u} > 1$ obtenidos confirman un cruce no monótono Ising – Campo Medio. Como en el caso de Jacob *et al*, no se ha observado dependencia de \bar{u} con la fracción en peso de NaBr. Con la Teoría de Anisimov y Sengers es posible ajustar simultáneamente longitud de correlación y susceptibilidad sin desviaciones sistemáticas, mejorando de esta forma los resultados obtenidos con el desarrollo de Wegner.

Los **exponentes críticos efectivos** de la susceptibilidad y de la longitud de correlación obtenidos se han analizado con la Teoría de Anisimov y Sengers. En el caso del exponente de la susceptibilidad (γ_{eff}), los resultados para las tres muestras estudiadas confirman las conclusiones señaladas anteriormente. La temperatura de cruce (t_c) disminuye fuertemente con el incremento de la concentración de sal, aunque esta transición apenas se observa para $X = 0.14$. En cualquier caso, puede concluirse que el valor de la longitud de correlación en el cruce aumenta con el contenido de sal y, por lo tanto, apoya la sugerencia de Jacob *et al* sobre la longitud interna del sistema que aumenta con el contenido de sal, en consonancia con los experimentos de SAXS. El exponente efectivo de la longitud de correlación muestra una tendencia similar a la observada para γ_{eff} , aunque en este caso las diferencias entre las muestras con $X = 0.14$ y 0.15 parecen ser menores.

El estudio de la dinámica del sistema se inicia con la **viscosidad**. Se ha comprobado que las correcciones de cizalla no son necesarias. El ajuste de la contribución no crítica a un decaimiento tipo Arrhenius, o con la ecuación de Williams – Landel – Ferry, no conduce a resultados satisfactorios. Se obtienen buenos resultados mediante ajuste simultáneo con la longitud de correlación, empleando para la viscosidad una función de cruce basada en la Teoría de Acoplamiento de Modos y para la contribución no crítica la ecuación de Vogel – Fulcher – Tamman. Para las muestras con $X = 0.14$ y 0.16 los valores del exponente crítico z_η están cercanos a las predicciones de la aproximación de segundo orden del Grupo de Renormalización, obteniéndose un valor inferior en el caso de la muestra con $X = 0.15$. Los resultados correspondientes a Q son análogos a los obtenidos por Oleinikova y Bonetti; asimismo, se ha observado la disminución de Q de la muestra con $X = 0.14$ a 0.15 , aumentando ligeramente para $X = 0.16$. Este comportamiento es compatible con los resultados de Wagner *et al* según los cuales Q presenta un mínimo en aquellas muestras con un contenido en sal próximo a la composición

en NaBr para la cual Jacob *et al* sugieren la existencia de un punto tricrítico. Los ajustes de viscosidad se realizaron nuevamente empleando la longitud de correlación obtenida tras la aplicación de la Teoría de Anisimov y Sengers, no pudiendo distinguirse de los obtenidos con la Teoría de Acoplamiento de Modos. Los presentes resultados ponen claramente de manifiesto que las medidas de viscosidad no muestran la existencia de ningún tipo de fenómeno de cruce especial desde la región crítica a la de Campo Medio.

Las **funciones de correlación**, obtenidas por dispersión de luz dinámica, muestran en todo el intervalo de temperaturas y ángulos de dispersión un decaimiento monoexponencial para las tres muestras críticas. El aumento de temperatura tiene como consecuencia un aumento en el tiempo de relajación, así como una menor dispersión de las distribuciones. El estudio de los tiempos de relajación a 30°, 90° y 140° nos permite observar que, en las proximidades del punto crítico, la muestra con $X=0.14$ tiene una dinámica más lenta que la correspondiente a $X = 0.15$ o $X = 0.16$. Se han obtenido los **coeficientes de difusión colectivos** observándose, para las tres muestras estudiadas y a todas las temperaturas medidas, comportamiento difusivo. En los ajustes se han considerado dos términos del desarrollo de Wegner, obteniéndose resultados para la longitud de correlación aparentemente distintos de los correspondientes a dispersión de luz estática. Las mayores diferencias se sitúan entre la zona más próxima al punto crítico y la más alejada; en la vecindad de la transición los dos conjuntos de medidas muestran una variación continua. Es importante destacar el alto grado de acuerdo entre las predicciones de la Teoría de Acoplamiento de Modos (función de Kawasaki) y los valores experimentales del **coeficiente de difusión reducido**. Como en el caso de la viscosidad, los resultados obtenidos a partir de las funciones de correlación pueden ser descritos mediante la Teoría de Acoplamiento de Modos, no existiendo indicación de la presencia de fenómenos de cruce debidos a la existencia de más de una longitud de escala en el sistema.

Se han realizado medidas de **resistencia en paralelo** para las tres muestras críticas en función de la frecuencia y la temperatura, observándose una disminución de la resistencia con el aumento de temperatura para todas las frecuencias medidas. Pueden distinguirse tres zonas en función de la frecuencia: 1 kHz - 5 kHz, donde se produce un ligero descenso de la resistencia; 5 kHz y 200 kHz, R_p tiene un valor prácticamente constante y, finalmente, 200 kHz y 1 MHz, donde se produce un aumento significativo. El análisis de los resultados en función de la dispersión de Maxwell - Wagner pone de manifiesto que la dependencia con la temperatura

de la diferencia de conductividad a 1 kHz y 1 MHz no puede ser descrita por una ley de escala simple con $\beta=0.625$. El estudio de la anomalía crítica de la conductividad a 1 kHz y 1 MHz indica que no es posible elegir un mecanismo de conducción entre los propuestos (fluctuaciones de corto alcance, salto de protones en el medio *-hopping-*, percolación de iones). Gran parte de las dificultades en la determinación de θ se debe a que la conductividad, como la viscosidad, tiene una anomalía débil. En cualquier caso, la conductividad no parece verse afectada por efectos de cruce relacionados con la existencia de dos factores de escala.

Se han obtenido los **coeficientes de autodifusión** (D_s) y el **tamaño** de las entidades en la disolución mediante resonancia magnética nuclear. Se han estudiado los protones aromáticos (^1H 10 y 11) y los correspondientes a los metilos (^1H 12, 13 y 14) de la 3-metilpiridina (3MP). El decaimiento de la señal de resonancia es bimodal para las especies indicadas. El modo rápido muestra un lento incremento con la temperatura, a diferencia del modo lento, que prácticamente se mantiene constante en el mismo intervalo. Estos resultados son coherentes con estudios teóricos y otros trabajos experimentales. Este crecimiento de D_s es compatible con la disminución de viscosidad del sistema a medida que éste se aproxima al punto crítico. Es importante poner este comportamiento en relación al mostrado por el **coeficiente de difusión colectivo**, en el que se observa una fuerte anomalía crítica. En el intervalo de temperaturas reducidas $2.5 < |\varepsilon \cdot 10^2| < 4.5$, se encuentra una práctica coincidencia del coeficiente de autodifusión del modo lento y el coeficiente de difusión colectivo (dentro del error experimental). En relación al **tamaño** (ξ_s), el valor medio asociado al *modo rápido* corresponde al tamaño de la molécula de 3MP. Respecto al *modo lento*, se ha obtenido un valor del mismo orden que el encontrado por Jacob *et al* mediante dispersión de rayos X. Para $3.5 < |\varepsilon \cdot 10^2| < 5$, la dispersión de luz dinámica da un tamaño aproximado de 1.16 nm para las entidades, coherente con los resultados de resonancia magnética nuclear. A temperaturas reducidas superiores, las medidas de dispersión de luz dinámica apuntan a una lenta disminución del tamaño, en lo que parece una aproximación progresiva al valor 0.31 nm (modo rápido de RMN), correspondiente al tamaño molecular de la 3MP, aunque para $\varepsilon = 6.5 \cdot 10^{-2}$ el tamaño sigue siendo superior (~ 1 nm). Para $\varepsilon \leq 3.5 \cdot 10^{-2}$, las fluctuaciones de composición empiezan a dominar sobre los agregados, aunque estos no son destruidos, como pone de manifiesto su detección mediante resonancia magnética nuclear.

PRÓLOGO

El estudio Mecano Estadístico de la materia ha logrado en las últimas décadas avances espectaculares que han permitido predecir el comportamiento de las propiedades físicas de sistemas multicomponentes en muy amplias regiones del diagrama de fases. De manera más concreta, los últimos diez años han supuesto un verdadero vuelco en cuanto a la capacidad de estudiar sistemas formados por moléculas con grados de libertad internos, p. ej.: modelos de n-alcenos, incluso en lo que se refiere al equilibrio sólido-líquido. La situación es, sin embargo, mucho menos satisfactoria en lo que se refiere a los denominados fluidos complejos (coloides, polímeros, fluidos iónicos), donde las teorías han de realizar aún aproximaciones relativamente drásticas.

A pesar de lo dicho anteriormente, existen regiones del diagrama de fases, incluso de fluidos simples, en las que los problemas persisten, siendo posible sólo realizar predicciones del comportamiento cualitativo en algunos puntos del diagrama. Nos referimos a las regiones críticas. A pesar de todo el trabajo realizado durante el siglo XX, fue la aparición de los trabajos de Kenneth Wilson, en los que se establecía el Grupo de Renormalización (G.R.), lo que permitió sistematizar el comportamiento crítico en términos de la evaluación de las fluctuaciones de los sistemas. Con las herramientas de G.R. se obtenía el denominado “comportamiento asintótico”, es decir, en la inmediata vecindad del punto crítico, apareciendo de manera natural las leyes de escala y los exponentes críticos. Sin embargo, también ha sido posible obtener correcciones para dichas leyes asintóticas de escala que permiten describir las propiedades en regiones próximas al punto crítico en las que las leyes de escala ya no son válidas.

A pesar de todo esto, hoy día no es aún posible realizar una descripción rigurosa que permita incluir, en modelos válidos cerca del punto triple, el efecto de fluctuaciones de magnitud creciente a medida que los sistemas se aproximan al punto crítico. Obviamente, esto no significa que no se hayan dado pasos en este sentido pero, o bien son aún incapaces de reproducir los exponentes críticos encontrados experimentalmente, o suponen adaptaciones *ad hoc* de los modelos clásicos, a los que se hace solapar con las predicciones de Wilson en la región crítica, careciendo del necesario rigor Mecano-Estadístico. La importancia de este vacío “teórico” se puso muy claramente de manifiesto en los años 80, cuando comenzaron a ponerse de manifiesto las aplicaciones tecnológicas de los fluidos supercríticos, lo que exigía poder predecir el comportamiento de fluidos multicomponentes en regiones amplias que incluyen puntos y líneas críticas.

Más recientemente, el estudio de sistemas complejos (coloides, polímeros) ha vuelto a poner de manifiesto que el conocimiento del comportamiento crítico asintótico, aún siendo esencial, no es suficiente. En efecto, en este tipo de sistemas existen moléculas (disoluciones de polímero) o agregados moleculares (p.ej. micelas) cuyas dimensiones son mucho mayores que las de las moléculas de disolvente. Esto introduce en el sistema una escala que compite con el habitual crecimiento de las fluctuaciones de concentración (medidas a través de la longitud de correlación, ξ). La existencia de dos escalas en el sistema se manifiesta en cambios importantes de comportamiento cuando el sistema se aproxima a un punto crítico. De hecho, una primera consecuencia es que la región asintótica se reduce de manera importante, haciendo que sea muy difícil acceder a ella experimentalmente. Esto ha dado lugar a la aparición de publicaciones que sugieren que este tipo de fluidos tienen exponentes críticos distintos de los que caracterizan los fluidos simples, y que no eran sino el reflejo de experimentos realizados fuera de la región asintótica.

Algo análogo ha ocurrido en el caso de los fluidos iónicos, cuyo estudio crítico fue iniciado por Pitzer. La posible existencia de exponentes críticos Ising 3D o de Campo Medio ha sido sugerida tanto por resultados experimentales como teóricos. Esta controversia no está definitivamente cerrada, si bien comienza a parecer claro que la situación es análoga a la descrita para polímeros y coloides, aunque no está claro qué escala física compite con ξ en este tipo de sistemas. Un problema añadido parece estar relacionado con la tendencia que tienen a presentar mesoestructuras, que hacen que el sistema permanezca fuera del equilibrio durante largos períodos de tiempo, lo que ha originado notables discrepancias entre resultados obtenidos en distintos laboratorios para un mismo sistema.

Más recientemente, el estudio del sistema 3-metilpiridina+agua+NaBr ha abierto una nueva polémica: el paso de los exponentes críticos aparentes desde la región crítica asintótica a la región no-crítica (o de Campo Medio) se realiza de forma no monótona a medida que la temperatura se aleja de la que corresponde al punto crítico. Una teoría de cruce (*crossover*) desde la región crítica a la de Campo Medio, desarrollada por Anisimov y Sengers, ha sido capaz de racionalizar este comportamiento junto con el de los sistemas poliméricos y los iónicos. Esta teoría también estaba de acuerdo con recientes simulaciones con ordenador para sistemas de espines tipo Ising.

El hecho de que sólo se hubiere estudiado el sistema 3-metilpiridina+H₂O+NaBr mediante medidas de turbidez y de luz dispersada a 90°, nos llevó a plantear un estudio sistemático de distintas propiedades de este sistema, de forma que pudiera realizarse un test más exhaustivo de la Teoría de Anisimov y Sengers. La sorpresa ha venido dada por el hecho de que nuevos estudios sobre este sistema, aparecidos durante la realización de esta tesis, parecen discrepar de los resultados inicialmente publicados por el grupo de Sengers, lo que aumenta la pertinencia del presente trabajo.

1

FENÓMENOS CRÍTICOS. FUNDAMENTOS

**Introducción, evolución histórica, sistemas complejos y
fluidos iónicos**

*On ne fait jamais attention à ce qui a été fait
On ne voit que ce qui reste à faire*

Marie Curie

1

FENÓMENOS CRÍTICOS. FUNDAMENTOS

INTRODUCCIÓN [1]

- ❑ *Sea un líquido puro con su vapor en equilibrio. El aumento progresivo de la temperatura provoca que ambos estados sean cada vez más similares, hasta que se alcanza un punto (punto crítico) en el cual las diferencias desaparecen.*
- ❑ *A temperatura ambiente, el hierro puede magnetizarse, magnetización que permanece incluso en ausencia de un campo externo. Si se aumenta la temperatura del sistema, el magnetismo residual disminuye progresivamente hasta alcanzar una temperatura a la que desaparece (punto de Curie).*
- ❑ *A una temperatura inferior a su punto crítico, el ^4He puede existir en un estado cualitativamente análogo al de los líquidos comunes. Unos grados por debajo del punto crítico (punto λ), adquiere nuevas propiedades, especialmente en lo que al fluido se refiere: es el líquido superfluido*

*¿Qué tienen en común estos fenómenos? En todos ellos, independientemente de su naturaleza, puede observarse cómo existe un punto a partir del cual el comportamiento de los sistemas deja de seguir las leyes habitualmente utilizadas cerca del punto triple y que responden a modelos teóricos de tipo Campo Medio. Esa diferencia de comportamiento (anomalía crítica) es común a una gran variedad de sistemas de diferente naturaleza química y en distintos estados de agregación. Se han desarrollado teorías para explicar estos hechos, cuyo punto de partida ha sido **interacción cooperativa** de muchas partículas. No obstante, las primeras teorías, aunque cualitativamente correctas, fallan en sus predicciones cuantitativas, de forma más importante a medida que el sistema se acerca al punto crítico. ¿Por qué?, ¿qué nuevos estudios se están desarrollando en la actualidad? Antes de introducir brevemente la evolución científica de los estudios en fenómenos críticos desde sus primeras etapas hasta el momento presente, se enuncian a continuación algunos conceptos básicos sobre transiciones de fase: diagramas de fase, campos y densidades termodinámicas, parámetro de orden y exponentes críticos.*

a) Diagramas de fase [2,3]

El comportamiento a escala macroscópica de un sistema aparece reflejado en su **diagrama de fase**, representación gráfica de la ecuación de estado, cuya expresión general para sistemas fluidos

$$f(P, \rho, T) = 0 \quad (1.1)$$

siendo P la presión, ρ la densidad y T la temperatura. La Mecánica Estadística nos dice que, definido un potencial termodinámico, es posible predecir el diagrama completo del sistema y, de forma más concreta, las regiones de coexistencia de fases. En la Figura 1.1 se muestra el diagrama de fases PVT del H_2O y un diagrama BMT para una transición ferromagnética (B , campo magnético externo; M , magnetización). En el primer caso, la línea NO señala una transición isoterma de primer orden y el punto C una transición continua. Asimismo, se muestra la proyección en el plano PT , y su equivalente para una transición en un sistema ferromagnético

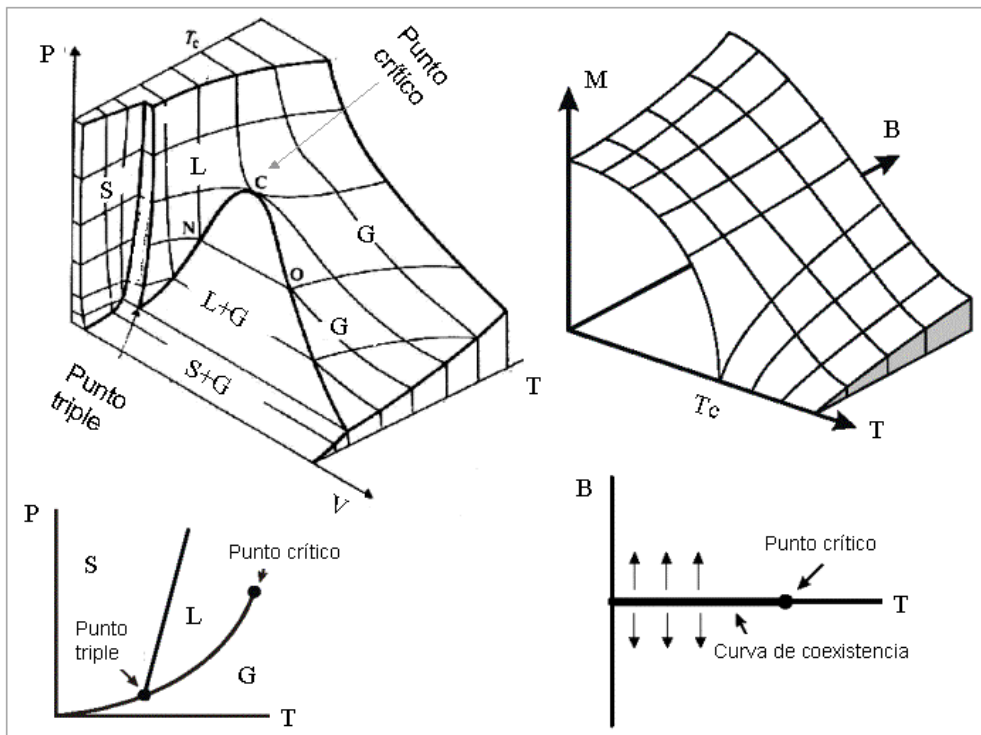


Figura 1.1. Diagrama de fases PVT (P : presión, T : temperatura, V : volumen), y sus proyecciones en el plano PT . S: sólido, L: líquido, G: gas. Junto a él, diagrama de fases de un sistema ferromagnético y proyección en plano BT . B , campo magnético externo; M , magnetización. T_c , temperatura crítica.

En las proximidades de un **punto crítico** no es posible observar la separación de fases macroscópica a determinados valores de las variables termodinámicas. Un ejemplo se muestra en la Figura 1.2, para la transición indicada como A→B.

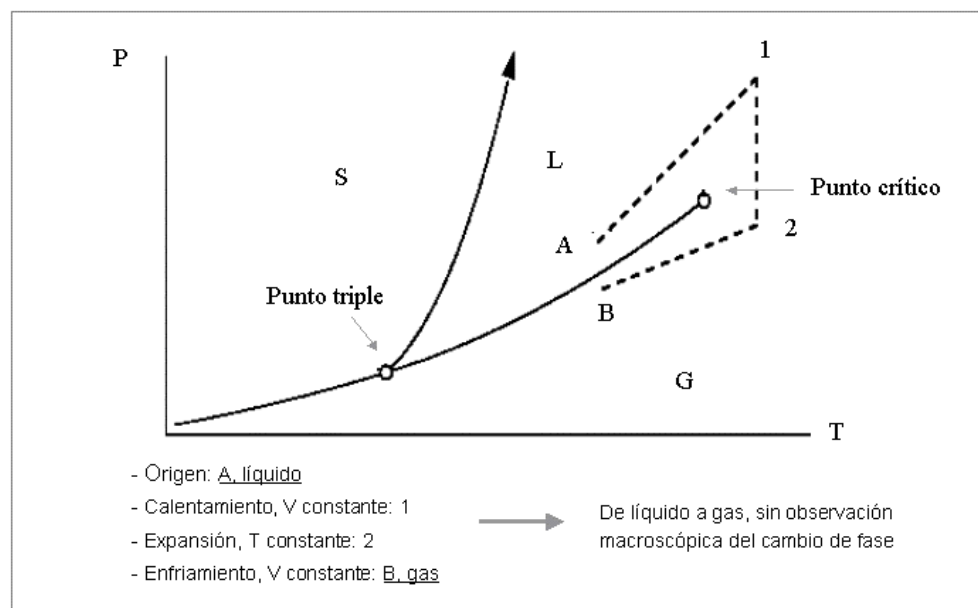


Figura 1.2. Diagrama de fases del H_2O , transición líquido – gas. Proceso en tres etapas sin cambio de fase sucesivo. S, sólido; L, líquido; G, gas; P, presión; T, temperatura.

El diagrama de fases PVT mostrado en la Figura 1.1. no es sino uno de los casos posibles. Así, en el caso de mezclas binarias de fluidos existe la posibilidad de distintos tipos de equilibrio líquido – líquido, tal como se muestra en la Figura 1.3. De nuevo, los distintos tipos de equilibrio corresponden a diferentes clases de potenciales intermoleculares. Así, en la transición líquido – líquido el punto crítico estaría definido por el máximo de la curva de coexistencia, que en sistemas binarios corresponde a la *temperatura consoluta superior* (TCS). En ambos casos, tomando como ejemplo la composición crítica, el aumento de temperatura provoca la formación de una única fase. En otros sistemas, el punto crítico estaría caracterizado por una *temperatura consoluta inferior* (TCI); en este caso, el aumento de temperatura provoca la formación de dos fases. Un tercer caso, en mezclas binarias, estaría constituido por aquellos sistemas en los que existen TCS y TCI, distinguiéndose dos situaciones: si la curva de coexistencia une ambos puntos, formación de un anillo cerrado o, de forma alternativa, dos curvas de coexistencia independientes.

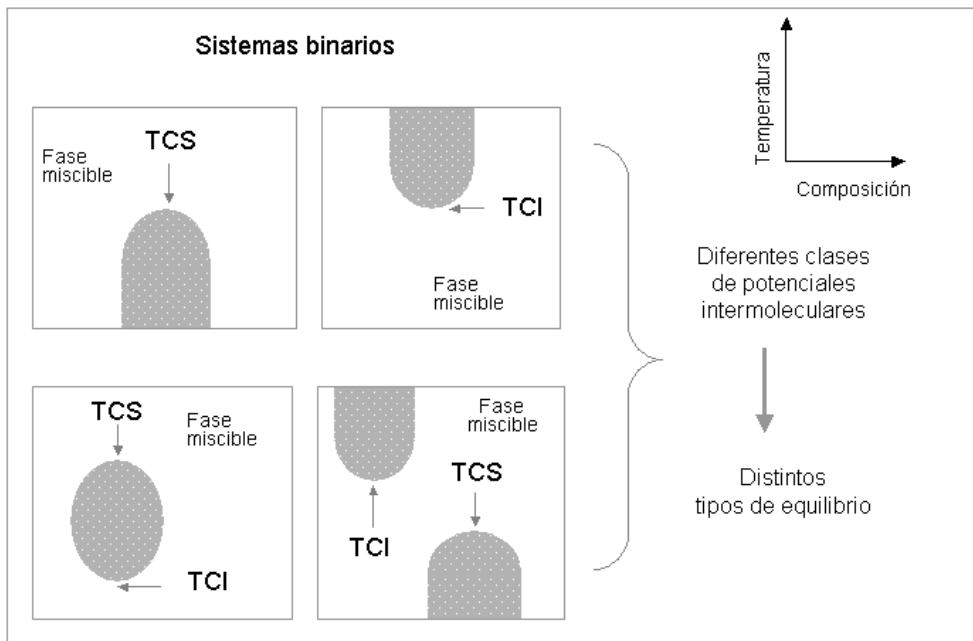


Figura 1.3 Distintos equilibrios en los diagramas de fase de sistemas fluidos binarios. TCS: temperatura consoluta superior; TCI: temperatura consoluta inferior.

b) Campos y variables termodinámicas [2,3]

Como se observa en los diagramas anteriores, hay variables termodinámicas que no cambian en las transiciones de fase, por ejemplo presión y temperatura en la Figura 1.2, mientras que otras sí lo hacen, por ejemplo el volumen (Figura 1.1) o la concentración (Figura 1.3). A las variables que toman igual valor en todas las fases que coexisten se las denomina **potenciales termodinámicos**; a las que toman valores distintos, **densidades termodinámicas**.

c) Parámetro de orden [2,3]

Es habitual caracterizar el equilibrio entre dos fases en base a un parámetro de orden, que no es sino la diferencia entre los valores que toma una densidad termodinámica en dos fases que coexisten. Obviamente, dicho parámetro de orden ha de valer cero una vez que se sobrepasa el punto crítico y el sistema se encuentra en una fase homogénea.

Dependiendo de la variación del parámetro de orden respecto a una variable de control (en la Figura 1.4, la temperatura), podemos clasificar las transiciones como de primer o segundo orden; si el cambio es discontinuo, la transición es de **primer orden**; si es continuo, de **segundo orden**.

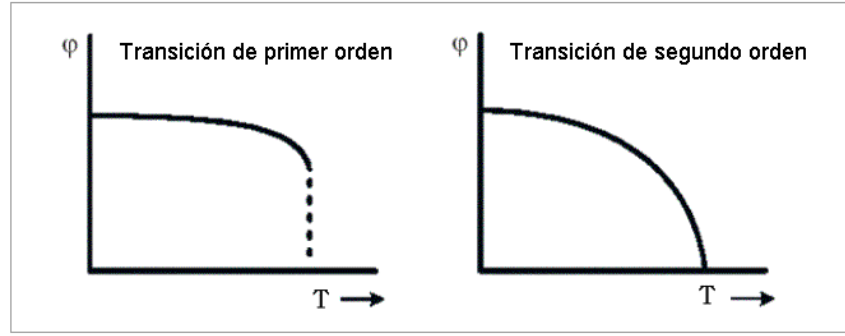


Figura 1.4. Parámetro de orden (ϕ) para una transición de primer (izquierda) y segundo orden (derecha), en función del incremento de temperatura.

d) Exponentes críticos [4]

Uno de los aspectos más sobresalientes del comportamiento de los sistemas cuando se encuentran en las proximidades de un punto crítico es que es posible expresar el comportamiento de muchas propiedades mediante funciones potenciales [5]. Supongamos una propiedad $f(\varepsilon)$ que depende de la temperatura reducida

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (1.2)$$

donde T_c es la temperatura crítica. En general, muy cerca del punto crítico es posible escribir

$$f(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-\lambda} \quad (1.3)$$

donde λ se conoce como el exponente crítico asociado a $f(\varepsilon)$ y cuya definición rigurosa es

$$\lambda = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln \varepsilon} \quad (1.4)$$

La Tabla 1.1 recoge la definición de algunos exponentes críticos. Los primeros miembros de la familia, α , β y γ , describen la singularidad de la capacidad calorífica, el parámetro de orden y la susceptibilidad, respectivamente. Desde un punto de vista físico, un aspecto muy sobresaliente es que sistemas con naturalezas químicas muy dispares presentan exponentes críticos idénticos, si bien existen distintas familias de sistemas cada una de las cuales tiene su propio conjunto de exponentes.

Como se deduce de la Ecuación (1.3) la **región crítica**, a diferencia de otras regiones del diagrama de fases, posee una simplicidad notable. Dos son los conceptos clave que permiten describir el comportamiento crítico: **universalidad y escala**. El primero deriva del hecho de que las fluctuaciones del parámetro de orden son grandes en dicha región y superiores al alcance

del potencial de interacción, por lo que los detalles microscópicos dejan de ser relevantes y los sistemas, independientemente de su naturaleza, presentan el mismo comportamiento; es la **hipótesis de universalidad**, que formalmente se aplica a sistemas con la misma dimensionalidad espacial (d) y con la misma dimensionalidad del parámetro de orden (n). En esta situación, la longitud de correlación (distancia máxima a la cual puede detectarse correlación) es la única **escala** característica del sistema. Aceptando esta hipótesis, pueden derivarse las leyes de escala (Ecuación. (1.3)), así como relaciones entre los distintos exponentes críticos (Tabla 1.2 y Tabla 1.3). Numerosos experimentos proporcionan un importante apoyo a las hipótesis anteriores.

Tabla 1.1. Definición de los exponentes críticos más comunes para sistemas fluidos. $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$. V : volumen, P : presión, T : temperatura.

Magnitud	Exponente crítico	Definición
Capacidad calorífica (V constante)	α	$C_v \sim \varepsilon ^{-\alpha}$
Diferencia de densidades líquido-gas	β	$(\rho_L - \rho_G) \sim \varepsilon ^\beta$
Susceptibilidad osmótica	γ	$\chi \sim \varepsilon ^{-\gamma}$
Isoterma crítica ($\varepsilon=0$)	δ	$(P - P_c) \sim \rho_l - \rho_g ^\delta \text{sgn}(\rho_l - \rho_g)$
Longitud de correlación	ν	$\xi \sim \varepsilon ^{-\nu}$
Función de correlación de pares (en T_c)	η	$G(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta}$ (d = dimensionalidad)

Tabla 1.2. Relaciones entre los exponentes críticos definidos en la Tabla 1.1.

Ley de Fisher	Ley de Rushbrooke	Ley de Widom	Ley de Josephson
$\gamma = \nu(2 - \eta)$	$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$	$\gamma = \beta(\delta - 1)$	$\nu d = 2 - \alpha$

Tabla 1.3. Exponentes críticos para dos tipos de universalidad del Modelo Ising.

Clase de universalidad	Simetría del parámetro de orden	α	β	γ	δ	ν	η
2D	Escalar, 1 componente	0	1/8	7/4	15	1	1/4
3D	Escalar, 1 componente	0.1	0.33	1.24	4.8	0.63	0.04

Tomando estas ideas en consideración, podemos llegar a la conclusión que la **determinación de los exponentes críticos** tiene mayor relevancia para el estudio de los sistemas físicos que el estudio de la temperatura crítica, ya que ésta es muy sensible al potencial de interacción entre las moléculas y no posee el carácter universal de los exponentes dentro de una misma clase. De hecho, los exponentes críticos dependen de pocos parámetros fundamentales (en los modelos con interacciones de corto alcance, la dimensionalidad del espacio y la simetría del parámetro de orden). Como posibilidad teórica, entonces, puede deducirse que si trabajamos con la dimensión adecuada y la simetría del parámetro de orden está correctamente representada en el modelo, puede emplearse éste como referencia para la obtención de los exponentes de todos los sistemas pertenecientes a la misma clase de universalidad.

EVOLUCIÓN HISTÓRICA [6]

Poco más de un siglo ha transcurrido desde que se realizaran los primeros experimentos en sistemas próximos a un punto crítico. Si dividimos el período histórico en cuatro etapas, se pueden distinguir:

- ❑ *El período clásico, que se inicia en 1869 con los experimentos de Andrews.*
- ❑ *El período moderno, que comienza alrededor de 1940. Destacan los cálculos de Onsager y las simulaciones por ordenador. Los resultados no apoyan las predicciones clásicas.*
- ❑ *La reconciliación llega en 1965 – 1971, con la hipótesis de universalidad.*
- ❑ *Sólo en la última etapa, ya en 1971, se alcanza una explicación teórica satisfactoria del comportamiento en el punto crítico. Es la Teoría del Grupo de Renormalización, tal y como la formuló Kenneth Wilson.*

PERÍODO CLÁSICO [6,7,8]

Los estudios sobre las transiciones líquido – gas, sobre el ferromagnetismo, sobre las aleaciones binarias y sobre el comportamiento microscópico de fluidos son las piezas fundamentales de un período clásico que concluye con Landau.

El químico irlandés **T. Andrews** inaugura este período con el estudio del comportamiento del *dióxido de carbono* (CO_2) en distintas condiciones de presión y temperatura (ver Figura 1.5). En sus experimentos observa cómo líquido y gas se constituyen en una fase

única (*continuidad de los estados*) por encima de una temperatura (*temperatura crítica*), que define una región en la cual el gas no se puede licuar, independientemente del incremento de presión. En la aproximación a este punto, observa el cambio de apariencia del sistema, que en las proximidades del punto crítico se torna ligeramente opaco, con un aspecto lechoso (*opalescencia crítica*).

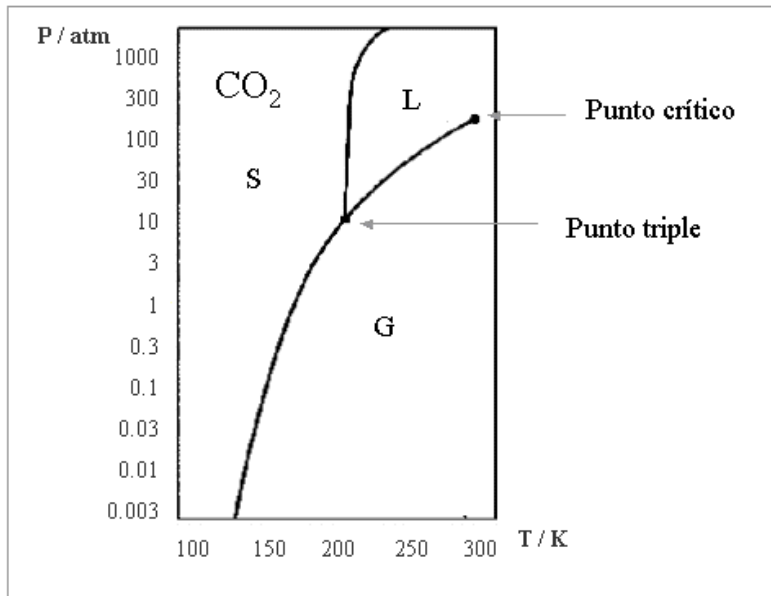


Figura 1.5. Diagrama de fases del CO₂.

Cuatro años más tarde, **van der Waals**, en su tesis doctoral, elabora una teoría que trata de explicar los experimentos de Andrews. Un aspecto clave de la teoría es el tratamiento de las fuerzas intermoleculares, que considera constituidas por débiles atracciones de largo alcance y un término repulsivo. La ecuación final (ver Figura 1.6), junto con la regla de Maxwell, explica el equilibrio líquido – gas y la existencia del punto crítico. Se confirma, por tanto, la idea de que los puntos críticos son un fenómeno generalizado, señalado de forma explícita cuando presión, volumen y temperatura se reducen mediante los parámetros críticos del sistema, de forma que la ecuación de van der Waals toma una forma universal (**ley de los estados correspondientes**).

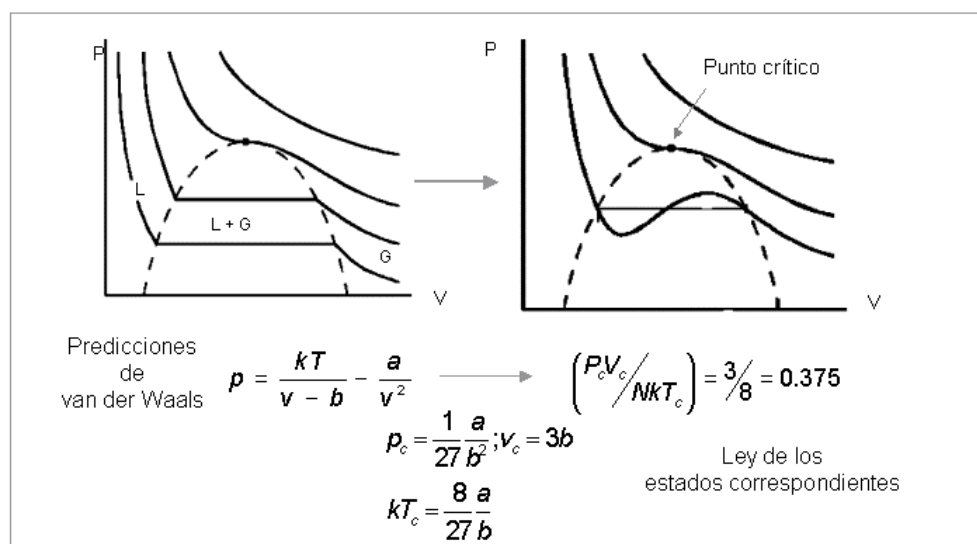


Figura 1.6. Transición de líquido - gas estudiada por van der Waals ecuación de estado y ley de los estados correspondientes. *Figura derecha*, isothermas que predice su teoría. p: presión, v: volumen, T: temperatura, k: constante de Boltzmann, a: constante, efecto de las fuerzas intermoleculares; b: constante, tamaño molecular finito. El subíndice c señala los valores en el punto crítico.

El hecho de que un imán pierda su **magnetismo** a altas temperaturas ya fue observado por Gilbert en 1600 (*De Magnete*, ver Figura 1.7), aunque la investigación precisa del fenómeno debió esperar al siglo XIX. Hopkinson (1890) fue el primero en aplicar el término *temperatura crítica* para hacer referencia a la temperatura a la cual el magnetismo “desaparece”, pero el artículo decisivo fue escrito por P. Curie en 1895. Una de las ideas más relevantes es la que establece la analogía entre fluidos y sistemas magnéticos, analogía que inspiró a P. Weiss (1907) su Teoría del Campo Molecular. El desarrollo de estas ideas condujo al establecimiento de una ecuación de estado análoga a la de los gases ideales, lo que llevó a su vez a la conclusión de que existe, de hecho, un punto crítico para sistemas magnéticos análogo al descrito para fluidos; en honor de P. Curie, fue denominado *punto de Curie*.



Figura 1.7. *De Magnete*.

La tercera pieza del rompecabezas del período clásico está constituida por el comportamiento crítico de **mezclas binarias**. En 1919, Tamman sugirió que las aleaciones metálicas debían poseer una estructura ordenada, pero se obtuvieron resultados que indicaban

que un grado significativo de desorden aparecía al aumentar la temperatura, transición que estaba acompañada por un calor específico anómalo. En la Figura 1.8 se muestra un ejemplo de una transición orden – desorden.

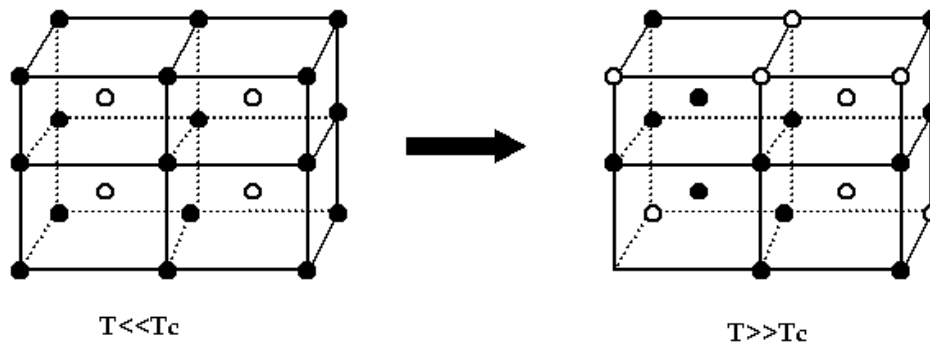


Figura 1.8. Transición orden – desorden para una aleación binaria genérica en una red cúbica centrada en el cuerpo.

La explicación teórica vino de la mano de **Bragg y Williams**. En 1934 publican un artículo en el que introducen un parámetro (S) que caracteriza el grado de orden de la aleación y para el que calculan el comportamiento en función de la temperatura. Encontraron un patrón análogo al propuesto por la Teoría del Ferromagnetismo de Weiss, con S decayendo rápidamente a cero a la temperatura crítica, manteniendo un valor constante $S=0$ a temperaturas superiores. En una publicación posterior, y siguiendo la analogía con los sistemas magnéticos, denominaron a esta temperatura *temperatura de Curie* de la aleación. El concepto más importante de este trabajo fue la distinción entre orden de largo alcance y fuerzas de largo alcance; se menciona específicamente que las fuerzas de corto alcance pueden producir orden de largo alcance, una conclusión paralela a la que llegaron Ornstein y Zernike en su estudio sobre las propiedades microscópicas de fluidos, tal y como veremos a continuación.

Llegados a este punto, es importante señalar que las **teorías clásicas** describen adecuadamente, a nivel cualitativo, los fenómenos críticos y también cuantitativamente aquellos casos en los que existen **fuerzas atractivas de largo alcance** actuando en el sistema. Pero normalmente las **fuerzas cooperativas** no son de largo alcance: cada átomo interactúa con una pequeña muestra de los átomos vecinos; por ello, no han podido reproducir los resultados experimentales de una forma cuantitativa. Antes de exponer cómo se ha resuelto este

problema, el penúltimo apunte del período clásico. Hasta ahora se han descrito los puntos críticos en relación a la ecuación de estado, se expone a continuación un ejemplo que afecta a las **propiedades microscópicas**.

Smoluchowski y Einstein (1908 – 1912) señalaron cómo la **opalescencia** observada por Andrews estaba causada por las grandes fluctuaciones de la densidad producidas en las cercanías del punto crítico. Unos años más tarde, **Ornstein y Zernike** (1914-1916) modificaron el tratamiento matemático realizado por Einstein y asumieron, a diferencia de éste, que las fluctuaciones en todos los elementos de volumen no eran independientes, debiendo existir correlaciones entre ellas que aumentaban indefinidamente a medida que el sistema se acercaba al punto crítico. La idea fundamental era distinguir entre la influencia directa de las interacciones intermoleculares (de corto alcance) y la correlación de las fluctuaciones de densidad, de largo alcance cuando $T \rightarrow T_c$. Asumieron que la función de correlación directa sería de corto alcance aún cuando la función de correlación total fuese de largo alcance.

Las piezas del rompecabezas estaban sobre la mesa; **Landau** fue el primer científico que las unió en un marco común (ver Figura 1.9). Su teoría unificada para transiciones de 2º orden estudia lo que ocurre en la vecindad de una transición de fase, región en la que la magnitud del parámetro de orden será pequeña y la temperatura estará cercana a la temperatura de transición.

PERIODO CLÁSICO (1869 – 1940)	EXPERIMENTAL	TEORÍA
Fluidos	T. Andrews (1869)	van der Waals (1873)
Sistemas magnéticos	Gilbert (1600)	P. Curie, P. Weiss (1895-1907)
Fluidos - Comportamiento microscópico	T. Andrews (1869)	Einstein, Ornstein y Zernike (1908-1916)
Aleaciones binarias	Tamman (1919)	Bragg y Williams (1934)

 INTEGRACIÓN
 L. D. Landau (1937)

Figura 1.9. Teorías y sistemas experimentales del período clásico, sobre los cuales Landau realizó la integración que marcó el fin de este período.

Generalizando las ideas de Bragg y Williams, Landau indica cómo, para cada sistema, debe identificarse un **parámetro de orden**, análogo al orden de largo alcance de la aleación, con valor cero en la zona de alta temperatura de la transición y no nulo a bajas temperaturas. Asimismo:

- ❑ *Destaca la importancia fundamental de la simetría.*
- ❑ *Sugiere que el comportamiento en las cercanías del punto de transición puede describirse mediante un desarrollo de la energía libre en una serie de potencias del parámetro de orden. La forma de este desarrollo viene determinada por consideraciones de simetría.*

Supone que en la vecindad del punto crítico la energía libre es una función analítica del parámetro de orden, por lo que puede, en efecto, ser desarrollada en serie. Pero lo cierto es que, debido a las fluctuaciones del parámetro de orden en el punto de transición, esta premisa, en general, no es válida. No obstante, su teoría permite entender la razón por la cual todos los sistemas descritos en las líneas anteriores exhiben el mismo comportamiento: las distintas ecuaciones de estado constituyen casos particulares del desarrollo en serie de potencias de la energía libre, a temperaturas próximas a la temperatura de Curie. Además, contribuye a centrar el interés sobre los exponentes críticos. Por último, proporciona un buen marco de referencia para la comprensión de los aspectos más globales de las transiciones de fase y es más general que las teorías anteriores, puesto que puede aplicarse a un amplio abanico de sistemas, independientemente de su estructura microscópica.

NUEVA ETAPA: PERÍODO MODERNO (1940 – actualidad) [6,9]

En los años 40 se inicia una nueva etapa, con los sistemas magnéticos como punto de referencia obligado. Como se verá en la exposición que sigue, se plantean nuevos interrogantes sobre unos fenómenos que lejos estaban de ser totalmente comprendidos.

Como apoyo en el estudio de los sistemas ferromagnéticos, en la década de 1920 W. Lenz y E. Ising diseñan un **modelo** [10] constituido por vectores de espín ordenados en una red, en la cual cada átomo únicamente puede presentar dos configuraciones de espín: paralela o antiparalela, y donde las interacciones sólo se producen entre los vecinos más próximos, siendo favorable o desfavorable el resultado en función de la configuración de los espines. Es, por tanto, un **modelo de fuerzas de corto alcance**. En presencia de un campo externo, los espines se

orientan; cuando el campo externo es nulo, ¿muestra el sistema magnetización espontánea? Ising resuelve el **modelo unidimensional**, para el que no encuentra magnetización a temperaturas distintas de cero. En 1936 Peierls mostró, sin embargo, que el **modelo bidimensional (2D)** sí mostraba magnetización espontánea y, en 1944, L. **Onsager** publica la solución exacta del modelo 2D, dando los valores exactos de los exponentes críticos. Encuentra un punto crítico y una capacidad calorífica con una discontinuidad infinita, en contra de lo señalado por las teorías clásicas, que predecían una discontinuidad finita (ver Figura 1.10). Tampoco las predicciones para susceptibilidad, longitud de correlación y magnetización de las teorías clásicas y del modelo Ising 2D coinciden (ver Figura 1.11).

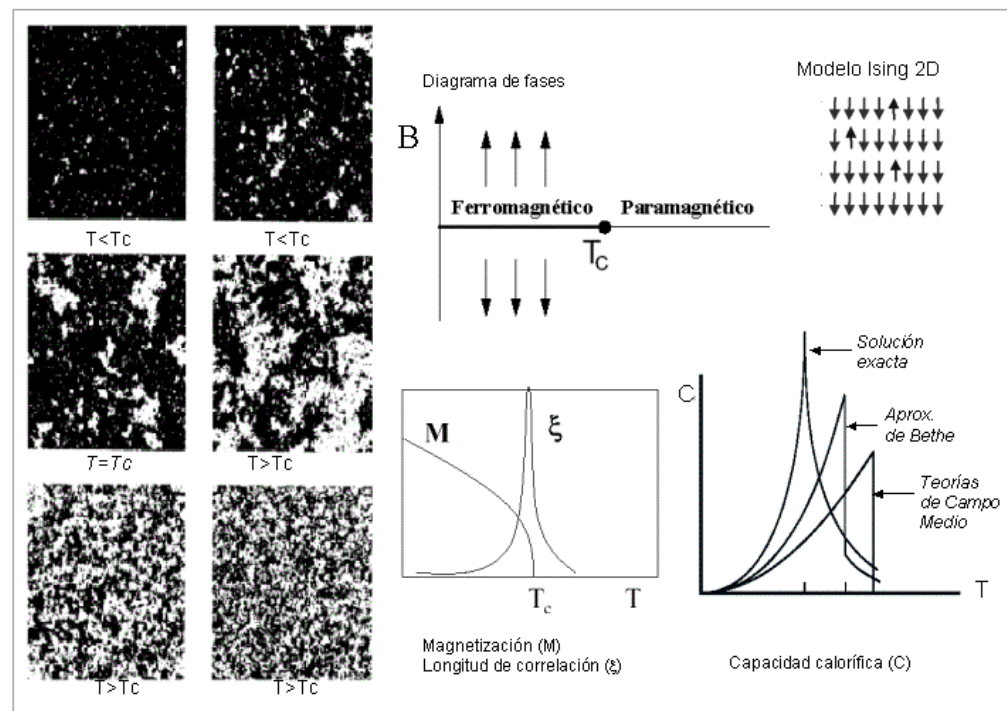


Figura 1.10. Modelo Ising 2D. Se muestra el diagrama de fases (T_c , temperatura de Curie). A la derecha se muestra una simulación del sistema a distintas temperaturas (los distintos colores son agrupaciones de espines con la misma orientación). Se muestra asimismo la variación de la magnetización (M), longitud de correlación (ξ) y capacidad calorífica (C) con la temperatura. B , campo magnético externo; T , temperatura.

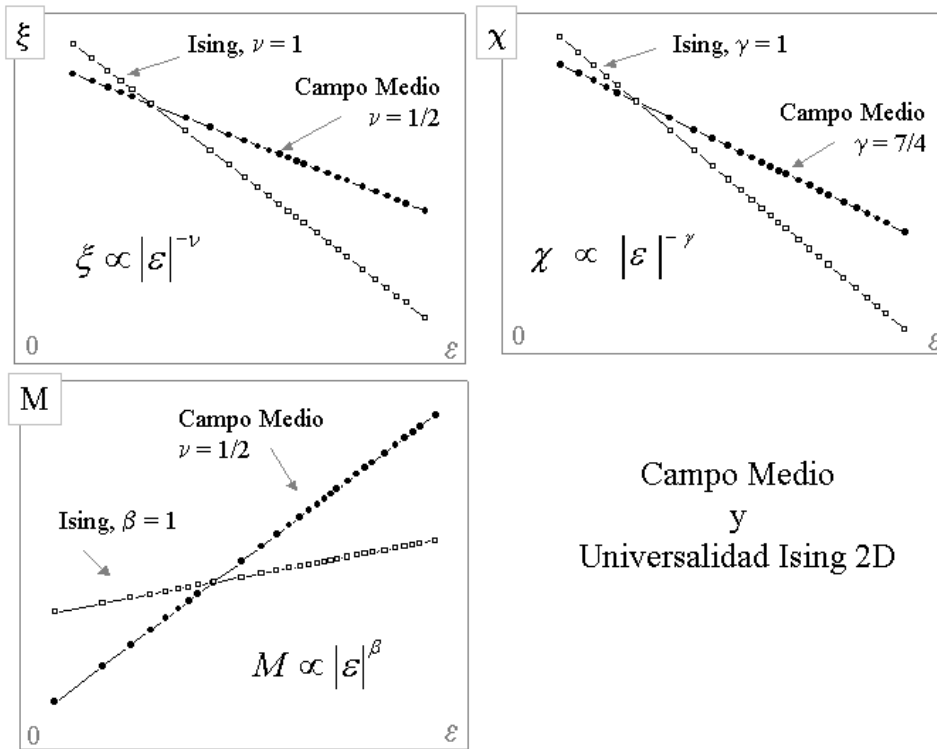


Figura 1.11. Predicciones de las teorías clásicas (Campo Medio) y del modelo Ising 2D (soluciones de Onsager). ε , temperatura reducida; ξ , longitud de correlación; χ , susceptibilidad; M , magnetización. ν , exponente crítico de ξ ; β , exponente crítico de M ; γ , exponente crítico de χ .

Tal y como se indicó en una sección anterior, la Teoría de Landau se basaba en un desarrollo en serie de la energía libre respecto al parámetro de orden, pero Onsager demostró que en el punto de transición existe una singularidad en la energía libre que imposibilita este desarrollo. La solución fue apuntada por **Ginzburg** en 1960: *la Teoría de Campo Medio no tiene en cuenta las fluctuaciones que crecen rápidamente cerca del punto crítico*. Lejos del punto crítico, donde no son relevantes, la teoría clásica es válida, no así en las cercanías de la transición.

Al mismo tiempo, se empezaron a obtener **resultados experimentales** que tampoco confirmaban las predicciones clásicas, aunque ya desde 1900 en el caso de fluidos se habían obtenido resultados incompatibles con la Teoría de Campo Medio. En 1945, Guggenheim comprueba que la curva de coexistencia de un sistema fluido no es parabólica, tal y como predice la Teoría de van der Waals. Analizó los datos experimentales disponibles sobre curvas de coexistencia de un determinado número de gases (Ne, Kr, Xe, N₂, O₂, CO...); al representarlas

en unidades reducidas (T/T_c y ρ/ρ_c) cerca del punto crítico – y de forma sorprendente, lejos de él – todos los resultados se ajustan a la misma función (ver Figura 1.12). Si bien esto es coherente cualitativamente con la predicción de van der Waals, su ecuación de estado no era adecuada para una descripción cuantitativa del comportamiento experimental.

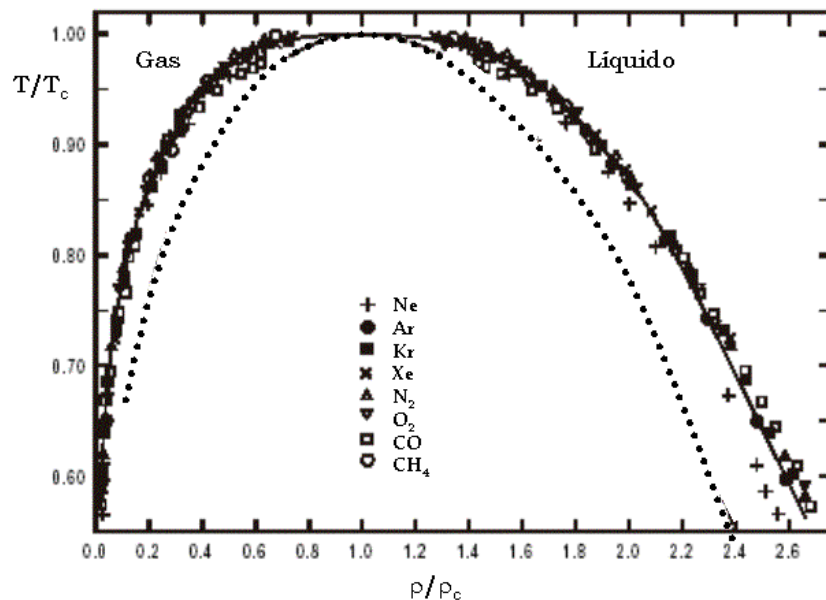


Figura 1.12. Curvas de coexistencia líquido – vapor para los gases señalados. En línea discontinua se muestra la predicción de van der Waals. ρ , densidad; T , temperatura. El subíndice c indica valores críticos.

Con el paso del tiempo, se obtuvieron nuevos datos con distintos modelos teóricos de tipo Ising, así como resultados experimentales adicionales, de mayor precisión, realizados sobre sistemas magnéticos. A pesar de que los modelos teóricos no describían con precisión las interacciones físicas, los resultados experimentales mostraban un grado considerable de acuerdo con ellos, *parecía como si el comportamiento crítico no dependiera de los detalles de las interacciones*. No obstante, empleando un nuevo método de cálculo, **Uhlenbeck** fue capaz de reproducir los resultados clásicos para el caso de fuerzas de muy largo alcance.

Como primer paso para la resolución de las discrepancias era necesario desarrollar una descripción coherente del **comportamiento universal no clásico**, análogo al realizado por van der Waals. En 1967, **Griffiths** reunió los resultados de diversos grupos de trabajo

independientes: la ecuación de estado para una sustancia ferromagnética tomaba la forma general indicada en la Ecuación (1.5). Sus dos características principales son:

- *Los exponentes críticos para cualquier sistema están determinados por dos parámetros, β y δ .*
- *Los datos críticos cumplen una relación de escala.*

$$H = M^\delta h(\varepsilon M^{-1/\beta}) \quad (1.5)$$

con $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ y siendo $h(x)$ una función analítica.

Nada se indicaba, sin embargo, sobre los valores de β , δ y $h(x)$. Los resultados experimentales apuntaban a la existencia de ciertas regularidades en los exponentes críticos, tal y como de hecho indicó **Kadanoff** en la **hipótesis de universalidad** (1971). Esta **universalidad no clásica** (ver Figura 1.13) implica que las diferentes clases de universalidad están definidas por una dimensión espacial (d) y una dimensión del parámetro de orden (n) y que, para una misma clase, el comportamiento es universal. Si se introduce un tercer parámetro (σ) que tenga en cuenta el alcance de las fuerzas intermoleculares, entonces *el comportamiento clásico y no clásico pueden fundirse en un patrón mayor de universalidad*. Una vez que d , n y σ han sido definidos, los exponentes β , δ , así como la función $h(x)$, quedan determinados y el comportamiento es universal para una misma clase. *Los cambios en los exponentes críticos tienen lugar en el cruce (crossover) entre distintas clases de universalidad*.

Aunque se habían dado pasos importantes en el estudio de los fenómenos críticos, no se tenía una explicación satisfactoria para los siguientes hechos:

- *Respecto a la universalidad, la clasificación de las distintas clases y la existencia de una dimensión crítica por encima de la cual los exponentes toman los valores de Campo Medio.*
- *Respecto a los exponentes críticos, las relaciones de igualdad entre ellos, el hecho de que tengan el mismo valor cuando se alcanza la transición desde temperaturas superiores o inferiores a la crítica, así como su valor fraccionario (fracciones racionales) en el modelo Ising 2D.*

A todos estos puntos, excepto al último, que fue explicado en 1984 cuando se reconoció que los sistemas en el punto crítico no sólo presentan invarianza de escala, sino además invarianza conformacional, da explicación la Teoría del Grupo de Renormalización [11].

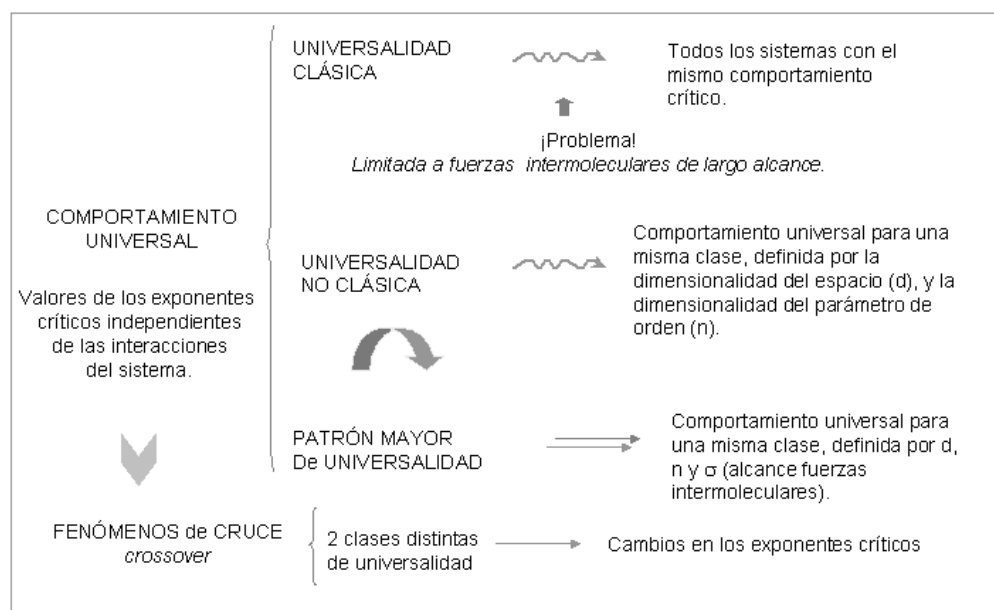


Figura 1.13. Cuadro – resumen de los diferentes tipos de universalidad expuestos en el texto.

TEORIA DEL GRUPO DE RENORMALIZACIÓN [6,9,12]

Tal y como hemos visto, a medida que los datos experimentales se acumulaban era evidente que ninguna de las teorías existentes era capaz de explicarlos *completamente*: las teorías de Campo Medio no eran cuantitativamente correctas y el modelo Ising tridimensional no podía ser resuelto analíticamente. Todas ellas comparten el hecho de que ninguna considera todas las escalas del sistema *simultáneamente*, pero en el punto crítico, todas las escalas son igualmente importantes. En la década de 1960, aparecieron nuevas teorías que incorporaron la **idea de escala**. L. Kadanoff, tomando como referencia el modelo Ising, señala que cerca del punto crítico las fluctuaciones tienen lugar en grandes escalas, y así los pequeños dominios podrían ser sustituidos por espines “globales”, ignorando los detalles individuales. Los cálculos subsiguientes se realizarían sobre este modelo simplificado. El problema surge porque no hay forma de controlar la elección de escala cuando el sistema se encuentra arbitrariamente cerca del punto crítico. Aunque esta nueva aproximación funcionó bien, seguía siendo un modelo parcial.

Lo que faltaba era una *teoría matemática* que, basada en la física del sistema, unificase los distintos resultados. La solución llega en 1971 cuando K. **Wilson** aplica la **Teoría del Grupo de Renormalización**, desarrollada en principio para la teoría cuántica, al estudio de los fenómenos críticos y proporciona un marco de referencia para el cálculo detallado de los parámetros de los sistemas en estas condiciones.

En el caso de los fenómenos críticos el problema, técnicamente hablando, es realizar medias estadísticas sobre fluctuaciones en todas las escalas. *La aproximación del Grupo de Renormalización consiste en integrar todas las fluctuaciones en orden sucesivo, empezando por aquellas de escala atómica y después procediendo con las correspondientes a escalas superiores, hasta que todas hayan sido consideradas.* Nuevamente, el punto de partida fue el modelo Ising, con sus espines individuales e interacciones entre átomos vecinos. En un principio, Wilson empleó la técnica de escala de Kadanoff para reducir el número de puntos. A continuación, consideró los bloques de espines como espines individuales, con los bloques adyacentes como vecinos de interacción más cercanos. El siguiente paso habría sido repetir el proceso de escala considerando solamente las interacciones entre bloques adyacentes, pero Wilson fue consciente del error: *la nueva escala debía tener diferentes acoplamientos (fuerzas de interacción) que la escala menor precedente.* Puesto que los bloques contenían espines y las longitudes eran mayores, fue necesario modificar el modelo e incluir términos para bloques no adyacentes. Tras realizar los cálculos correspondientes a nivel de bloque, el proceso de escala se repite y, cada vez, se consideran más interacciones, hasta que se alcanza la escala total del sistema. En la Figura 1.14 se muestra un esquema simplificado del proceso de transformación.

El reescalamiento sucesivo a distintos tamaños de bloque suaviza las fluctuaciones. Para temperaturas a cualquiera de los dos lados de la crítica, aparece un aparente distanciamiento del punto crítico. Exactamente en este punto, sin embargo, se crea un “mosaico” como el mostrado en la Figura 1.14, independientemente del tamaño de los bloques, y la distribución de probabilidad de las variables del bloque tiende a una forma invariante. La forma en la que este flujo de configuraciones evoluciona con los cambios de escala permite determinar el valor preciso de los exponentes críticos que, de manera general, son diferentes de sus valores de Campo Medio. No obstante, para que el método funcione, es necesario que la suma de todos los términos converja a un valor fijo. Wilson tuvo dificultades para demostrar

esto en el sistema tridimensional, pero encontró la convergencia para el modelo de cuatro dimensiones. Desarrollando la suma sobre la dimensión del sistema fue capaz de, trabajando en sentido inverso, obtener *la primera teoría capaz de describir la transición de un sistema tridimensional arbitrariamente cerca del punto crítico.*

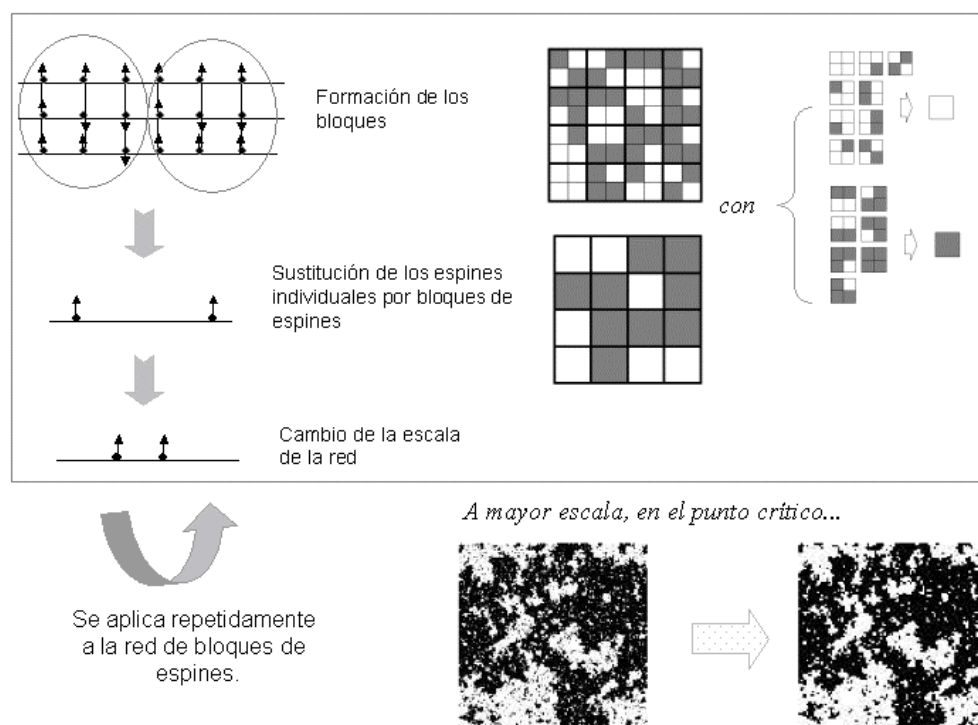


Figura 1.14. Esquema de una transformación del Grupo de Renormalización.

SISTEMAS COMPLEJOS

El estudio de los fenómenos críticos de polímeros [13], soluciones micelares [14], microemulsiones o disoluciones de electrolitos [15,16,17] entre otros, **fluidos complejos** en general, presenta ciertas dificultades respecto a los sistemas constituidos por fluidos simples [18,19] debido a la presencia, en numerosas ocasiones, de estructuras moleculares específicas [20] cuya escala compite con las fluctuaciones de largo alcance del parámetro de orden. Ejemplos de este tipo de sistemas son las disoluciones de polímeros, cuyo radio de giro aumenta notablemente con el peso molecular; los fluidos iónicos, cuyo potencial intermolecular

puede ser de largo alcance; y los sistemas coloidales, en los que existen entidades de gran tamaño (hasta cientos de nanómetros) en el seno del sistema. El comportamiento crítico, en este caso, se ve afectado por la competición entre dos longitudes: la longitud de correlación de las fluctuaciones críticas y la longitud asociada a la estructura supramolecular y/o a las interacciones de largo alcance. Los resultados teóricos y experimentales existentes no parecen dejar duda de que el comportamiento crítico asintótico de los fluidos complejos es del tipo Ising 3D [21]. Buena parte de los resultados aparentemente contradictorios que habían aparecido en la bibliografía en los últimos veinte años están asociados al reducido tamaño de la región asintótica, donde las leyes de escala simple son válidas.

A medida que un sistema se aleja del punto crítico, por ejemplo aumentando ε , pueden ocurrir dos cosas: que el sistema salga de la región crítica debido a que el tamaño de las fluctuaciones disminuye (esto es lo habitual en fluidos simples); como consecuencia se recupera un comportamiento de tipo Campo Medio para valores grandes de ε . La otra posibilidad es que haya una competencia entre la escala mesoscópica del sistema y las fluctuaciones de concentración, de manera que incluso para valores pequeños de ε (es decir, aún en la región crítica), la competencia de ambas escalas lleve al sistema a una clase de universalidad distinta a la Ising 3D. Como consecuencia, el sistema pasa de una región Ising 3D ($\varepsilon \rightarrow 0$), a un comportamiento crítico distinto (cruce, $\varepsilon \sim 10^{-2}$ - 10^{-3}). Esto ha sido puesto ya de manifiesto en disoluciones de polímeros [22] en las que, para pesos moleculares muy altos, el sistema pasa a un comportamiento tricrítico, característico de la denominada temperatura Θ [23]. Cuando ε crece aún más, el sistema abandona la región crítica, y de nuevo puede describirse con modelos de Campo Medio. Este tipo de comportamiento se ha puesto de manifiesto estudiando la variación de los exponentes críticos efectivos, $\lambda(\varepsilon)$,

$$\lambda(\varepsilon) = \frac{d \ln f(\varepsilon)}{d \ln \varepsilon} \quad (1.6)$$

desde $\varepsilon \rightarrow 0$ hasta valores grandes de ε . Mientras que en los fluidos simples se encuentra que $\lambda(\varepsilon)$ es una función monótona de ε [20], en algunos sistemas complejos (y en simulaciones de modelos Ising con interacciones de largo alcance) se encuentra que $\lambda(\varepsilon)$ es una función no monótona de ε [13,22,24,25]. Cabe, pues, preguntarse: *¿presenta el cruce en fluidos complejos, de forma análoga a lo que sucede en fluidos simples, alguna regularidad?, ¿tienen cruces monótonos?*

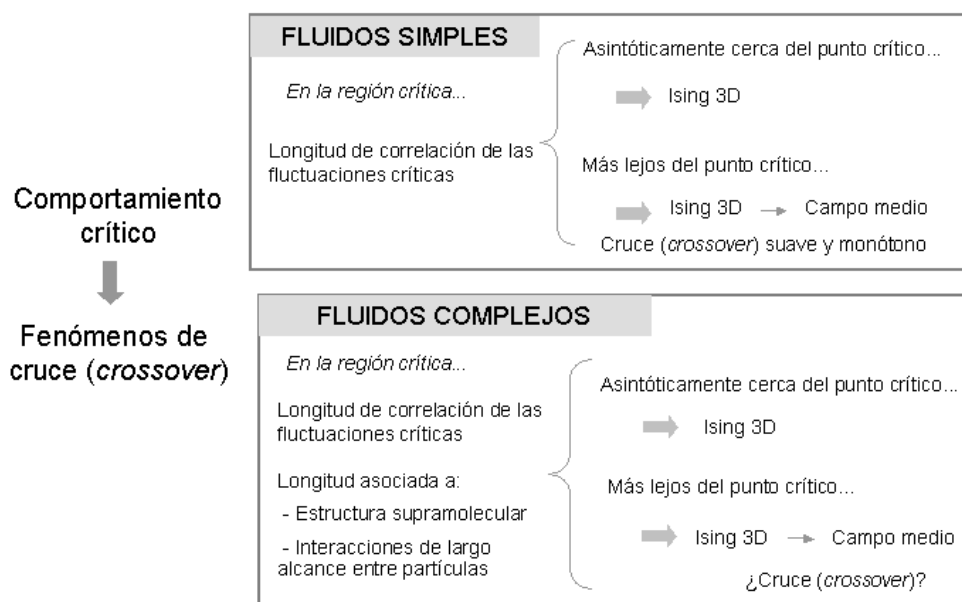


Figura 1.15. Una de las líneas de investigación actuales en fenómenos críticos. Cruce en distintos tipos de sistemas.

FLUIDOS IÓNICOS

En los últimos años se ha producido un creciente interés por el estudio de las transiciones de fase en **fluidos iónicos** a distintas concentraciones de electrolito [26]. La adición de estos componentes a mezclas binarias o ternarias de líquidos reproduce los efectos de la variable presión [27,28] y, a diferencia de ésta, permite modificar la pendiente de la línea de puntos críticos por elección de la sal apropiada. Otro de sus efectos es la modificación del número de transiciones líquido – líquido o la inducción de una débil estructuración en el sistema [29,32]. A pesar de estas ventajas, la naturaleza del comportamiento crítico en fluidos iónicos no está perfectamente determinada [26,30]. La mayoría de estas dificultades son debidas, como se ha señalado anteriormente, a la presencia de una asociación supramolecular, cuya escala compite con las fluctuaciones de largo alcance del parámetro de orden. El problema es la determinación del comportamiento de cruce (crossover) cuando el sistema no ha abandonado la región crítica [20,30].

La separación de fases, en la mayoría de los casos, está dirigida por fuerzas [31,32] no Coulómbicas, lo que no implica tanto la no participación de los iones, como que la separación se

producirá incluso en su ausencia; es el caso de los sistemas **solvofóbicos**. Experimentalmente, se ha identificado un régimen adicional, el **Coulómbico**.

- ❑ *El **régimen solvofóbico** tiene lugar en disolventes con alta constante dieléctrica, en los que las interacciones Coulómbicas están apantalladas. Las transiciones están gobernadas, fundamentalmente, por las interacciones desfavorables entre soluto y disolvente. Los enlaces de hidrógeno pueden, asimismo, intervenir en la separación, aunque no influyen en la naturaleza del comportamiento.*
- ❑ *En el **régimen Coulómbico**, el disolvente tiene una constante dieléctrica baja, por lo que las interacciones electrostáticas entre los iones del soluto son las responsables de la separación de fases. Esta situación también se produce en el caso de iones de gran tamaño.*

El hecho de que las interacciones Coulómbicas sean de largo alcance (por lo que pueden competir con las fluctuaciones de densidad y/o concentración) y la posible existencia de ondas de carga [33,34] (con su parámetro de orden asociado), plantea nuevos retos. En general, el resultado final dependerá de la constante dieléctrica del disolvente, por lo que se podrá presentar comportamiento Ising 3D o Campo Medio. Aunque la frase anterior es de una simplicidad notable, en realidad el *grado de comprensión teórica de este tipo de sistemas es aún relativamente pobre* y con frecuencia los resultados experimentales de distintos laboratorios pueden ser contradictorios. Finalmente, a este panorama hay que añadir la **formación de una fase interfacial de carácter sólido** en algunos sistemas iónicos [35,36], en los que parece formarse con mayor facilidad que en otros sistemas y en un intervalo de temperatura mayor.

Se han desarrollado diversas aproximaciones teóricas que incorporan los fenómenos de cruce en sus formulaciones. Brevemente, se introducirán en la próxima sección.

TEORÍA DE ANISIMOV y SENGERS [20]

La mayoría de las predicciones teóricas para las funciones de cruce se han realizado con métodos basados en la Teoría del Grupo de Renormalización. En general, estos métodos predicen un cruce suave y monótono de los exponentes críticos, por lo que no explican el cruce no monótono encontrado en algunos sistemas. **Anisimov et al** [20] han demostrado que el cruce en muchos fluidos complejos puede ser cualitativamente descrito mediante un **modelo con dos parámetros independientes**, asociados a dos escalas espaciales distintas. En las cercanías del

punto crítico se recupera el comportamiento Ising con correcciones de Wegner; a temperaturas más alejadas, las expresiones de Campo Medio. Los dos parámetros definen el número de Ginzburg (N_G), la escala de temperatura del cruce [15,37].

- Una **constante de acoplamiento renormalizada** (\bar{u}), que refleja la fuerza y alcance de las interacciones intermoleculares (ξ_0). La diferencia ($1-\bar{u}$) determina la forma del cruce: a mayor \bar{u} , más pronunciado.
- Una **longitud inversa de corte**, (Λ), que en fluidos complejos es inversamente proporcional a la estructura mesoscópica (ξ_D), de forma que $\Lambda \propto (\xi_0/\xi_D)$

En **fluidos simples**, el cruce no se ha completado en la región crítica [38]: la longitud de corte y el alcance de las interacciones son de corto alcance. Para estos sistemas, Λ^{-1} está relacionada con el tamaño molecular y la tendencia al comportamiento de Campo Medio está controlada, únicamente, por \bar{u} . Asimismo, $\xi_D \approx \xi_0$, por lo que sólo hay una longitud compitiendo con las fluctuaciones críticas; el cruce depende de un único parámetro, resultante de la combinación de \bar{u} y Λ , relacionado con el número de Ginzburg ($N_G \propto (\bar{u}\Lambda)^2$). En **fluidos complejos**, la longitud de corte está asociada con una longitud macromolecular (ξ_D) que representa la escala de longitud del cruce. En estos casos, independientemente del alcance de las interacciones, Λ^{-1} está asociada a una estructura supramolecular específica [39], con un origen físico desconocido en muchos sistemas y que, en consecuencia, puede competir con la longitud de correlación en la región crítica. La temperatura a la cual las dos longitudes son iguales puede definirse como temperatura del cruce y, si divergen en el mismo punto, éste constituirá un punto multicrítico. De esta manera, pueden producirse las siguientes situaciones:

- Cuando $\xi_D > \xi > \xi_0$, los fluidos iónicos presentarán comportamiento de Campo Medio.
- Si $\xi_D \approx \xi$, se producirá el cruce.
- Finalmente, si $\xi > \xi_D$, el régimen será asintótico y, por tanto, universalidad Ising 3D.

Considerando la Física del sistema, es importante señalar que la aproximación a Campo Medio puede producirse en dos casos matemáticamente equivalentes: número de Ginzburg, definido como $N_G \propto (\bar{u}\Lambda)^2$, pequeño, aunque físicamente distintos:

- Debido al largo alcance de las fuerzas intermoleculares: \bar{u} pequeño, no así $\Lambda \propto (\xi_0/\xi_D)$.
- Por el contrario, Λ con un valor pequeño (divergencia de ξ_D), no necesariamente \bar{u} .

El primer caso corresponde a un cruce convencional; el segundo, a la aproximación a un tipo especial: el Campo Medio *multicrítico*, observado en algunos sistemas iónicos con temperatura consoluta inferior, donde la longitud ξ_D diverge para una concentración de sal determinada.

¿Cómo se puede caracterizar experimentalmente el cruce? Sirva como ejemplo la susceptibilidad (χ). Suficientemente cerca del punto crítico, χ puede definirse matemáticamente por el desarrollo de Wegner

$$\chi = \chi_0 \varepsilon^{-\gamma} \left[1 + \chi_1 \varepsilon^\Delta + \chi_2 \varepsilon^{2\Delta} + \dots \right] \quad (1.7)$$

donde ε es la temperatura reducida. γ y Δ son los exponentes críticos que, para la *universalidad Ising 3D*, toman los valores $\gamma=1.234$ y $\Delta=0.51$. χ_0 es la amplitud crítica principal, dependiente del sistema y χ_1 y χ_2 son las correcciones al comportamiento asintótico. El desarrollo de Wegner tiene malas características de convergencia, lo que hace difícil su utilización en la descripción de las propiedades de cruce del sistema en la región crítica. Con objeto de analizar estos fenómenos, se estudia la variación del exponente crítico efectivo (Ecuación (1.6)) con la temperatura, que para la susceptibilidad toma la forma

$$\lambda(\varepsilon), \chi \rightarrow \gamma_{\text{eff}}(\varepsilon) = - \left(\frac{\partial \ln \chi(\varepsilon)}{\partial \ln \varepsilon} \right) \quad (1.8)$$

Un **valor positivo de χ_1** (Ecuación (1.7)), como sucede en fluidos simples, implica que el exponente efectivo se aproxima al valor asintótico $\gamma=1.234$ por debajo (ver Figura 1.16) , produciéndose un cruce suave. Este comportamiento no parece tener, sin embargo, carácter universal. Cuando χ_1 es **negativo**, el cruce es no monótono y más brusco: la aproximación al valor Ising tiene lugar desde arriba. Esta última posibilidad, observada en algunos sistemas, ha despertado el interés por el estudio de la naturaleza del cruce. En definitiva, el conocimiento de la región no asintótica, a diferencia de los exponentes críticos para los que se han realizado cálculos muy precisos por parte del Grupo de Renormalización, sigue siendo incompleto.

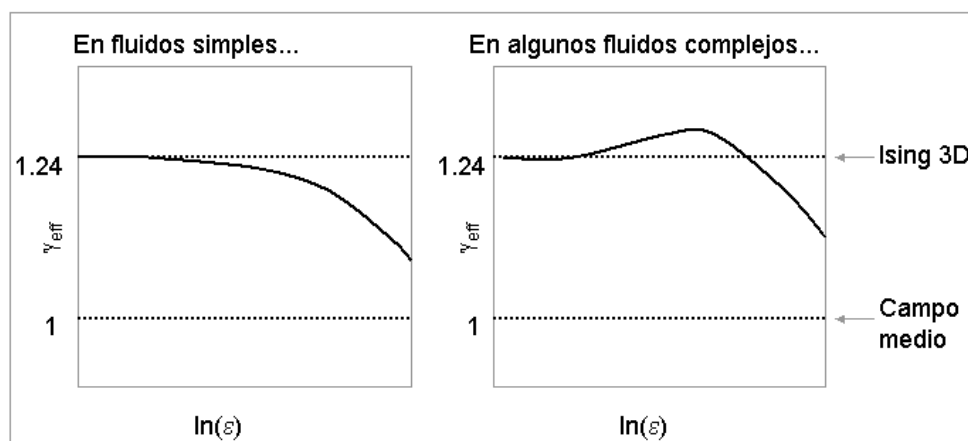


Figura 1.16. Representación generalizada del cruce de Campo Medio a Ising 3D, para el exponente efectivo de la susceptibilidad. En ninguno de los dos casos presentados se completa el cruce en la región crítica. En el caso de fluidos simples, el cruce es suave y monótono; para algunos fluidos complejos, sin embargo, el cruce no es monótono. $\gamma = 1.24$, Ising 3D; $\gamma = 1$, Campo Medio.

EL SISTEMA 3 – METILPIRIDINA + H₂O + NaBr

En el presente trabajo se ha caracterizado el **sistema 3 – metilpiridina (3MP) + agua**, a tres concentraciones distintas de **bromuro sódico** (ver Figura 1.17), con una fracción en peso respectiva de 0.14, 0.15 y 0.16. Se ha planteado, como objetivo general, comprobar la existencia de cruce entre universalidad Ising 3D y Campo Medio y, en caso de existir, determinar su naturaleza, así como su posible origen.

El sistema 3MP – H₂O, a presión atmosférica, es completamente miscible en todo el intervalo de temperatura, pero al añadir un electrolito presenta una temperatura crítica superior (TCS) y una inferior (TCI). La elección de este sistema viene guiada, en parte, por el hecho de que el efecto de la TCS en el comportamiento crítico en las cercanías de la TCI puede despreciarse debido al gran intervalo de temperatura que las separa (superior a 110 K para $X > 0.05$, siendo X la fracción en peso de NaBr) [40]. Por lo tanto, en estas condiciones, la longitud de correlación (ξ) de las fluctuaciones del parámetro de orden tendrá un valor constante a una distancia determinada del punto crítico para cualquier concentración de electrolito, no así la longitud mesoscópica (ξ_D).

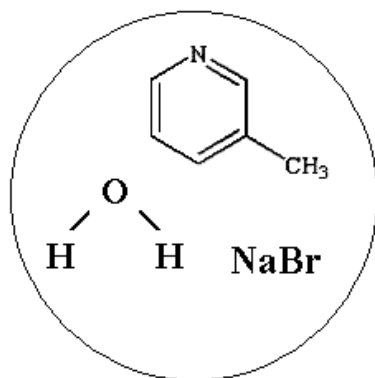


Figura 1.17. Sistema estudiado en el presente trabajo.

Con la adición de electrolitos del tipo de NaCl o NaBr , los grupos polares de la 3MP y del agua se encuentran progresivamente más aislados entre sí, disminuyendo, en consecuencia, la fuerza de los enlaces de hidrógeno y fuerzas dipolares. Anisimov *et al* [39] han publicado el diagrama de fases para este sistema, en el que se puede observar cómo el aumento en la concentración de NaBr provoca la disminución de la TCI y el aumento de la TCS (en la Figura 1.18 se muestra el diagrama en la zona de TCI). Para una fracción en peso de NaBr de 0.17 han observado comportamiento de Campo Medio; a fracciones inferiores (0.10), comportamiento Ising y fenómenos de cruce con valores intermedios. No obstante, estos resultados no han sido confirmados de forma generalizada por otros laboratorios, encontrándose a menudo resultados contradictorios sobre la reproducibilidad del comportamiento de cruce, por lo que en el momento actual las condiciones en las que se produce no están perfectamente determinadas.

A la incertidumbre planteada por la naturaleza del cruce, se añade la formación de una fase interfacial de carácter sólido [35], aunque no se excluye la posibilidad de un estado tipo cristal líquido o gel. Esta fase presenta un aspecto fibroso, blanquecino y se forma en el centro del menisco de la separación de fases líquido - líquido. En el momento actual se desconoce su origen físico, así como composición o condiciones precisas de formación. Su caracterización requiere, como paso previo, la determinación del comportamiento de volumen del sistema (determinación de la temperatura crítica, del intervalo de validez de escala simple, dependencia de la densidad y viscosidad con la temperatura, etc...).

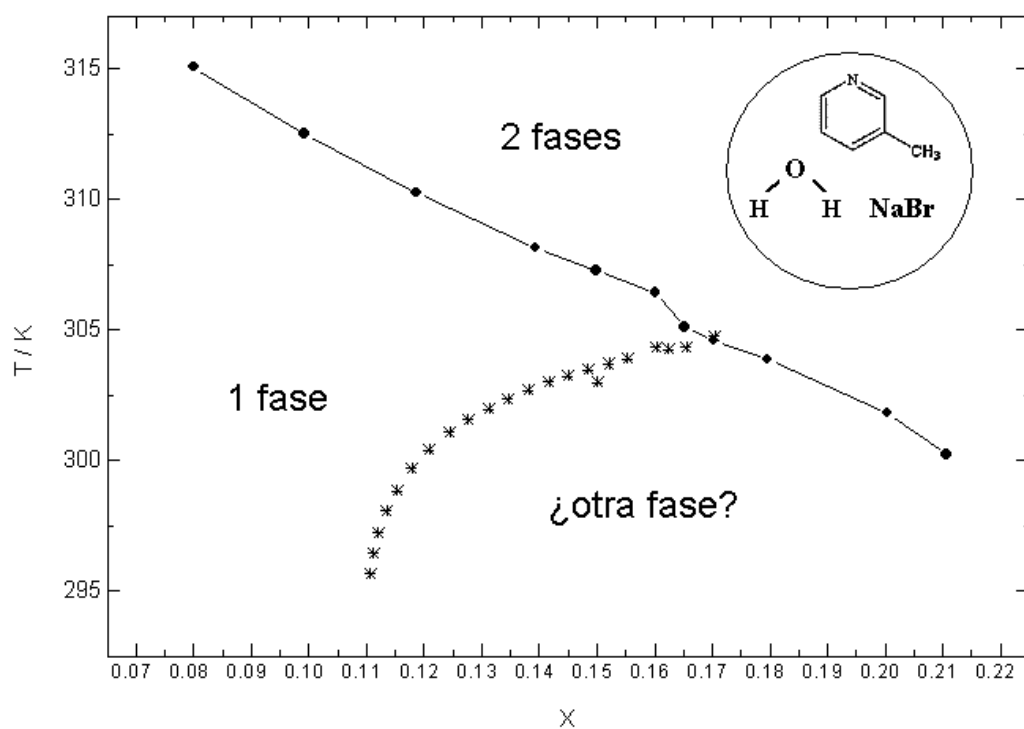


Figura 1.18. Diagrama de fases del sistema 3-metilpiridina + H₂O + NaBr, tomado de [39]. La curva sólida representa la separación de fases crítica y la línea discontinua la que postulan los autores como la demarcación con una fase microheterogénea. Los círculos sólidos son puntos experimentales. x , fracción en peso de NaBr.

REFERENCIAS

- 1 J. M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions* (Clarendon, Oxford, 1992)
- 2 H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, (Oxford University Press, 1971)
- 3 M.A. Anisimov, *Critical Phenomena in Liquids and Liquid crystals* (Gordon & Breach Science Publishers, 1991)
- 4 J. V. Sengers, *Effects of Critical Fluctuations on the Thermodynamic and Transport Properties of Supercritical Fluids*, editado por E. Kiran, J. M. H. Levelt Sengers, (Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1994)
- 5 M. Ley-Koo, M. S. Green, *Phys. Rev. A*, **23**, 2650 (1981)
- 6 C. Domb, *The Critical Point* (T. J. Press, Padstow, 1996)
- 7 *Critical Phenomena. Proceedings of a Conference Held in Washington, DC*, National Bureau of Standards Miscellaneous Document 273, 1966)
- 8 L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Física Estadística* (Reverté, Barcelona, 1988)
- 9 K. Wilson, *The Renormalization Group and Critical Phenomena*, Discuso de aceptación del premio Nobel (1982)
- 10 B. McCoy, *Exact Calculations on a Random Ising System*, en *Phase Transitions and Critical Phenomena*, editado por C. Domb, M. S. Green (Academic Press, Londres, 1972)
- 11 J. Cardy, *Scaling and Renormalization in Statistical Physics* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1996)
- 12 K. G. Wilson, J. Kogut, *The Renormalization Group Theory*, *Phys. Rep.* **126**, 77 (1974)
- 13 Y. B. Melnichenko, M. A. Anisimov, A. A. Povodyrev, G. D. Wignall, J. V. Sengers, W. A. van Hook, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5266 (1997)
- 14 K. Hamano, N. Kuwahara, I. Mitsushima, K. Kubota, T. J. Kamura, *J. Chem. Phys.* **94**, 2172 (1991)
- 15 J. M. H. Levelt Sengers, A. H. Harvey, S. Wiegand, *Equations of State for Fluids and Fluids Mixtures*, editado por J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, H. J. White, Jr (Elsevier, Amsterdam, 2000)
- 16 M. E. Fisher, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 9103 (1996)
- 17 M. E. Fisher, *New Approaches to New and Old Problems in Liquid State Theory*, editado por C. Caccamo, J. P. Hansen, G. Stell (Kluwer, Dordrecht, 1999)
- 18 H. Güttinger, D. S. Cannell, *Phys. Rev. A* **24**, 3188 (1981)
- 19 I. Hahn, F. Zhong, M. Barmatz, R. Haussmann, J. Rudnick, *Phys. Rev. E* **63**, 055104 (2001)
- 20 M. A. Anisimov, A. A. Povodyrev, V. D. Kulikov, J. V. Sengers, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3146 (1995)
- 21 J. J. Biney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, M. E. J. Newman, *The Theory of Critical Phenomena* (Clarendon, Oxford, 1995)

- 22 M. A. Anisimov, A. F. Kostko, J. V. Sengers, *Phys. Rev. E* **65**, 051805 (2002)
- 23 P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University, Ithaca, NY, 1953)
- 24 K. Gutkowski, M. A. Anisimov, J. V. Sengers, *J. Chem. Phys.* **114**, 3133 (2001)
- 25 J. Jacob, A. Kumar, M. A. Anisimov, A. A. Povodyrev, J. V. Sengers, *Phys. Rev. E* **58**, 2188 (1998)
- 26 M. E. Fisher, *J. Stat. Phys.* **75**, 1 (1994)
- 27 T. Narayanan, A. Kumar, *Phys. Rep.* **249**, 135 (1994)
- 28 G. M. Schenider, *Ver. Bunsenges, Phys. Chem.* **76**, 325 (1972)
- 29 T. Narayanan, A. Kumar, S. Venkatachalam, J. Jacob, B. V. Prafulla, *J. Chem. Phys.* **102**, 9653 (1995)
- 30 H. Weingärtner, W. Schöer, *Adv. Chem. Phys.* **116**, 1, (2001)
- 31 T. Narayanan, K. S. Pitzer, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3002 (1994)
- 32 T. Narayanan, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **102**, 8118 (1995)
- 33 V. M. Nabutovskii, N. A. Nemov, Yu. G. Peisakhovich, *Phys. Lett. A* **79**, 98 (1980)
- 34 M. Fisher, S. Bekinarov, *Physica A* **263**, 466 (1999)
- 35 J. Jacob, M. A. Anisimov, J. V. Sengers, A. Oleinikova, H. Weingärtner, A. Kumar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 829 (2001)
- 36 J. Jacob, A. Kumar, S. Asokan, D. Sen, R. Chitra, S. Mazumber, *Chem. Phys. Lett.* **304**, 180 (1999)
- 37 M. A. Anisimov, S. B. Kiselev, J. V. Sengers, S. Tang, *Physica A* **188**, 487 (1992)
- 38 J. V. Sengers, J. M. H. Levelt Sengers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **37**, 189 (1986)
- 39 M. A. Anisimov, J. Jacob, A. Kumar, V. A. Agayan, J. V. Sengers, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2336 (2000)
- 40 J. Jacob, D. Bagchi, A. Kumar, S. L. Oswal, *Physica A*, **318**, 101 (2003)

2

DATOS EXPERIMENTALES OBTENCIÓN y ANÁLISIS ESTÁNDAR

Preparación de muestras. Metodología básica.

**Densidad, viscosidad, dispersión de luz, conductividad y
resonancia magnética nuclear**

DATOS EXPERIMENTALES

OBTENCIÓN y ANÁLISIS ESTÁNDAR

PREPARACIÓN DE MUESTRAS. METODOLOGÍA BÁSICA.

Las muestras de 3-metilpiridina (3MP)-H₂O-NaBr se prepararon por pesada en el interior de una caja de metacrilato y en atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación de la 3-metilpiridina (ver Figura 2.1). Para la pesada se empleó una balanza analítica digital con autocero ANDER – 120 A (precisión ± 0.01 mg). Sólo estuvieron en contacto con superficies de vidrio limpias y se tuvo especial precaución durante la pesada para evitar la evaporación de la 3MP o del agua durante el proceso. La precisión de la fracción en peso es ± 0.0001 .

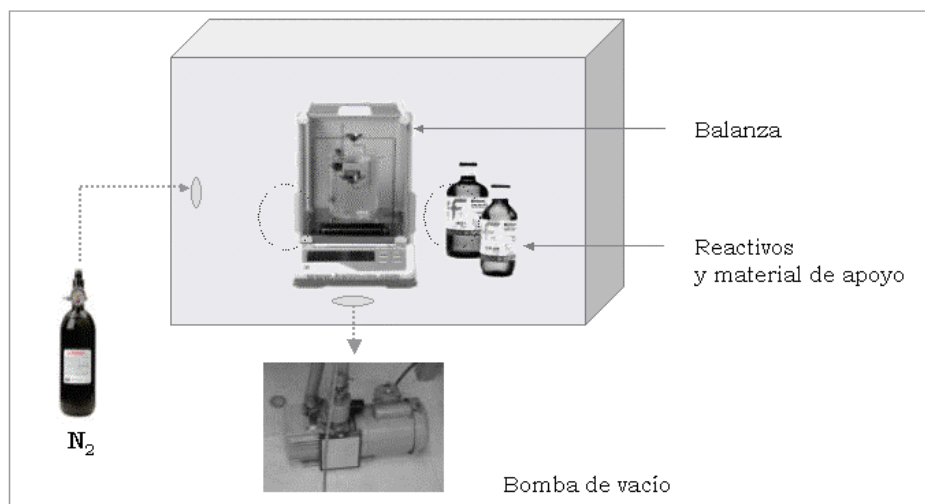
Las coordenadas críticas del sistema, temperatura crítica (T_c) y fracción en peso (X) de NaBr y 3MP en las muestras se han obtenido para cada concentración, tanto visualmente como con medidas de turbidez, proporcionando ambos métodos los mismos resultados. La temperatura se midió con un termómetro de resistencia de Pt, con una precisión de ± 0.001 K. Para la comprobación del carácter crítico de las muestras se ha empleado el criterio de igualdad de volumen. Las coordenadas críticas de las muestras, que se muestran en la Tabla 2.2, coinciden con las obtenidas por Jacob *et al* [1]. La fracción en peso de NaBr ha sido 0.1396 , 0.1500 y 0.1600. En la Tabla 2.1. se indican los reactivos utilizados.

Tabla 2.1. Características de los reactivos empleados en la preparación de las muestras.

	Procedencia	Características	Observaciones
3MP	Carlo Erba (Italia)	Calidad RPE. Pureza nominal, > 99.9%.	Destilada a presión reducida para eliminar el color amarillo de la muestra en origen.
NaBr	Aldrich (EEUU)	Pureza nominal, > 99.99%	Secado a vacío previo uso.
H₂O	Sistema MilliQ, de Millipore	Resistividad, > 18 M Ω	Doblemente destilada y desionizada.

Tabla 2.2. Características de las muestras estudiadas. X, fracción en peso; T_c , temperatura crítica.

Muestra	X(3MP)	X(NaBr)	T_c / K
S3	0.2523 ± 0.0001	0.1396 ± 0.0001	308.136 ± 0.001
S4	0.2467 ± 0.0001	0.1500 ± 0.0001	307.327 ± 0.001
S5	0.2403 ± 0.0001	0.1600 ± 0.0001	306.431 ± 0.001

Figura 2.1. Caja de metacrilato y distintos elementos empleados en la preparación de las muestras del sistema ternario 3-metilpiridina + H_2O + NaBr.

Establecida la metodología básica de preparación de muestras, las páginas que siguen están dedicadas a la presentación de las distintas técnicas utilizadas para la obtención de los datos experimentales del presente trabajo: densidad, viscosidad, difusión de luz, conductividad y resonancia magnética nuclear (RMN).

DENSIDAD

La densidad se ha obtenido experimentalmente con un densímetro Anton Paar KG, modelo DMA55, cuyo esquema interno aparece en la Figura. 2.2. El densímetro ha permanecido conectado a un baño termostático (a su vez con conexión a un criostato y a un controlador HART 2100 con sonda de platino), con una estabilidad térmica de ± 1 mK durante un período de 24 h. La temperatura se ha medido con un termómetro de cuarzo TESTO 781 ($\pm 0.001^\circ C$), previamente calibrado con una célula de punto triple de Galio.

El tubo de vidrio (Duran 50) con forma de "U" se excita electrónicamente de forma no amortiguada, siendo la dirección de la oscilación perpendicular al plano del tubo; la frecuencia del oscilador sólo se ve afectada por la fracción de volumen del líquido o gas contenida en la zona de vibración del tubo. Es esencial, por tanto, que el tubo esté completamente lleno. La densidad de la muestra y la frecuencia de oscilación del tubo están relacionadas por

$$T^2 = B + A\rho \quad (2.1)$$

siendo T el período de vibración y ρ la densidad. Las constantes A y B dependen del volumen de muestra que participa en la vibración y de la elasticidad del oscilador; pueden, por tanto, considerarse como constantes instrumentales y ser obtenidas por calibrado con sustancias de densidad conocida. Asimismo, será necesario considerar, para ambas constantes, la dependencia con la temperatura, definida a través del módulo de elasticidad y el coeficiente de expansión térmica del tubo de muestra.

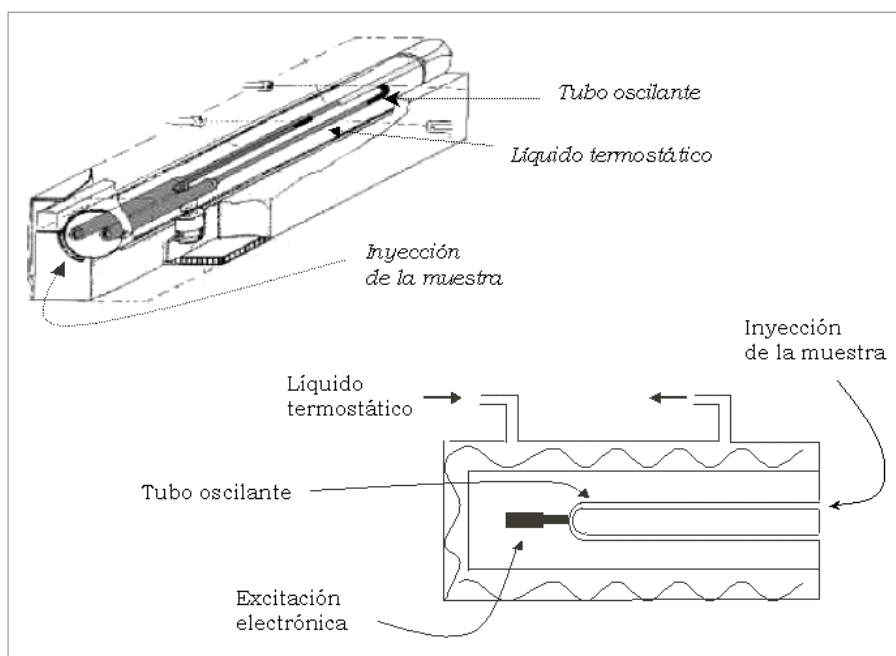


Figura. 2.2. Esquema del densímetro empleado en las medidas.

Antes de cada medida, el tubo de muestra se limpió con agua y etanol y, para eliminar los restos de esta sustancia, se hizo pasar un flujo de aire durante un tiempo no inferior a 20 min. Una vez finalizado el proceso de limpieza, se procedió a la inyección de un volumen

aproximado de 0.7 ml de sustancia (S3 – S5 o sustancia de calibrado), con extrema precaución para evitar que pequeñas burbujas de aire quedasen atrapadas en el fluido, lo que impediría la obtención de una medida estable del período de oscilación. Con la muestra en el tubo de oscilación es esencial lograr el equilibrio térmico del fluido. Las muestras se mantuvieron a temperaturas próximas a las de medida con anterioridad a su utilización; una vez inyectadas, el tiempo de termostatación no fue inferior a 20 min.

Se ha realizado el calibrado con aire seco, n-hexano, 2,2,4-trimetilpentano, ciclohexano, benceno, clorobenceno, 1,2-dicloroetano y agua en el intervalo de temperatura 293.151 K – 307.153 K. La precisión global obtenida tras el calibrado es $\pm 0.01 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La dependencia lineal de las constantes A y B en función de la temperatura aparece en la Tabla 2.3 y en la Figura 2.3. Para la obtención de la densidad de las muestras, se empleará la expresión (2.1) con la dependencia de las constantes A y B con la temperatura indicada en la Tabla 2.3.

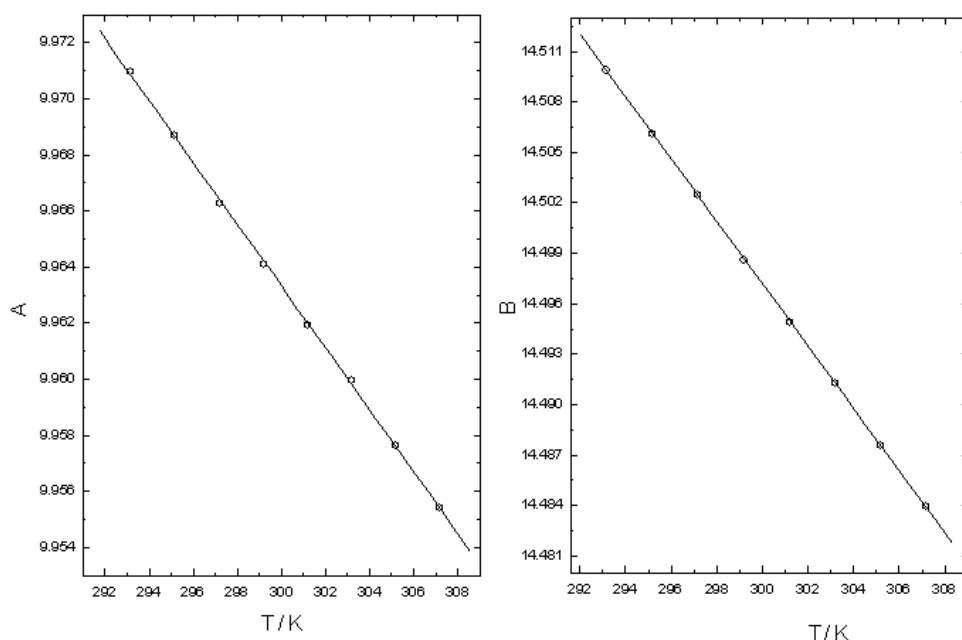


Figura 2.3. Dependencia de los parámetros A y B de la ecuación (2.1) con la temperatura.

Tabla. 2.3. Parámetros de calibrado del densímetro en función de la temperatura. Ajuste a la función $(A,B) = n + mT$, ajustando A ó B, según corresponda. T, temperatura. r^2 , coeficiente de correlación de Pearson.

	n	m	r^2
A	9.9928 ± 0.0003	$(-1.10 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$	-0.9995
B	14.5469 ± 0.0001	$(-1.85 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	-0.99998

¿Cuál es la dependencia de la densidad con la temperatura cuando el sistema sufre una transición de fase crítica? En las cercanías del punto crítico, la densidad [2] viene dada por

$$\rho = \rho_c + \rho_{reg}(\varepsilon) + \rho_{crit}(\varepsilon) \quad (2.2)$$

donde ε es la temperatura reducida definida en la Ecuación (1.2), ρ_c es la densidad crítica, ρ_{reg} es una función analítica suave que considera la dependencia de la contribución de fondo (no crítica) con la temperatura y ρ_{crit} es la dependencia de la contribución crítica con la temperatura, cuyas expresiones respectivas son

$$\begin{aligned} \rho_{reg}(\varepsilon) &= A_1\varepsilon + A_2\varepsilon^2 + \dots \\ \rho_{crit}(\varepsilon) &= A_{cr}\varepsilon^{1-\alpha} (1 + a\varepsilon^\Delta + b\varepsilon^{2\Delta} + \dots) \end{aligned} \quad (2.3)$$

siendo A_{cr} la amplitud principal, y a y b las amplitudes de la corrección a la ley de escala simple. α es el exponente crítico que caracteriza la divergencia de la capacidad calorífica y de la expansividad térmica cerca del punto crítico y Δ el exponente de las correcciones de escala. Para la clase de universalidad Ising 3D, $\alpha = 0.110$ y $\Delta \approx 0.50$ [3].

VISCOSIDAD

Las medidas de viscosidad han sido realizadas con un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde (ver Figura 2.4), con diámetro y longitud capilar 0.51 mm y 9 cm, respectivamente. El tiempo de caída por el capilar (zona inferior de la rama R_3) del volumen contenido en el bulbo (B) es la variable experimental necesaria para la obtención de la viscosidad, medida realizada con el sistema automático LAUDA, con una precisión de ± 0.01 s. El proceso de medida se inicia con el aumento de presión en la rama 1; el líquido asciende entonces por la rama 3 (R_3), atraviesa la célula fotoeléctrica 1 (F_1), llena el bulbo (B), y alcanza la célula fotoeléctrica 2 (F_2), momento en

el cual se libera la presión, y comienza la caída libre por R_3 . La rama 2 (R_2) asegura que la presión en los extremos de R_3 es la atmosférica. Durante la medida, el viscosímetro se encuentra inmerso en un baño termostático LAUDA, con una estabilidad térmica ± 1 mK. La temperatura se ha medido con un termómetro de cuarzo TESTO 781 ($\pm 0.001^\circ\text{C}$), previamente calibrado con una célula de punto triple de Galio.

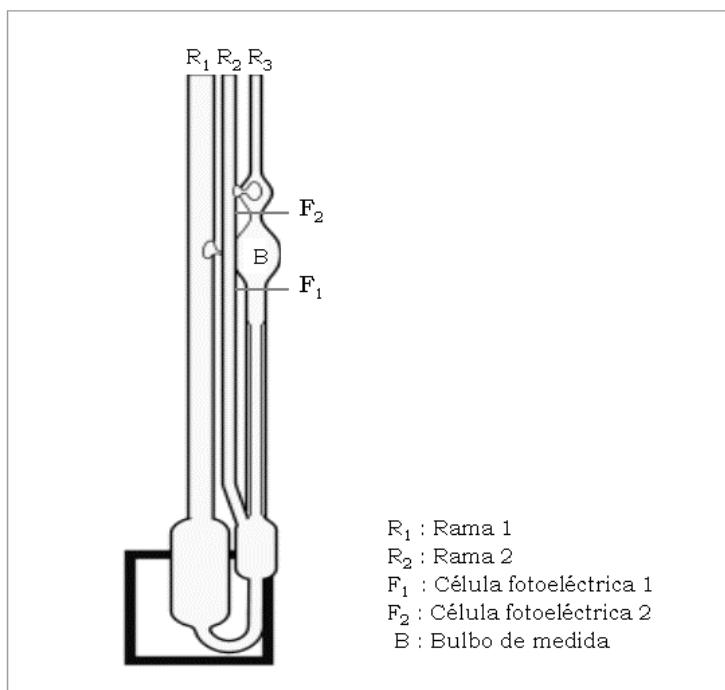


Figura 2.4. Esquema del viscosímetro Ubbelohde empleado en las medidas.

La relación entre el tiempo de caída y la viscosidad viene dada por la expresión (2.4)

$$\frac{\eta t}{\rho} = A + Bt^2 \quad (2.4)$$

donde η es la viscosidad, ρ la densidad y t el tiempo de caída.

La determinación de las constantes A y B , dependientes de la geometría del viscosímetro, se realiza mediante calibrado a 298.150 K, no observándose dependencia significativa con la temperatura en el intervalo de estudio (289.151 K - 308.150 K). En la Tabla 2.4 aparecen los reactivos empleados, los cuales fueron filtrados previamente a su uso, para lo

cual se seleccionaron filtros químicamente inertes a dichas sustancias. En la Figura 2.5 se muestra el resultado del calibrado.

Tabla 2.4. Reactivos empleados en el calibrado del viscosímetro.

	Procedencia	Características	Tipo de filtro
Acetona	Merck (EEUU)	Calidad RPE. Pureza nominal, > 99.9%.	Millipore Millex – GN Nylon, 0.2 μm
Tolueno	Carlo Erba (Italia)	Calidad RPE. Pureza nominal, > 99.9%.	Millipore Millex – GN Nylon, 0.2 μm
1- Hexanol	Fluka (EEUU)	Calidad RPE. Pureza nominal, > 99.9%.	Millipore Millex – GN Nylon, 0.2 μm
H₂O	Sistema MilliQ, de Millipore	Resistividad, > 18 M Ω	Gelman Sciences, Sterile acrodisc, 0.2 μm

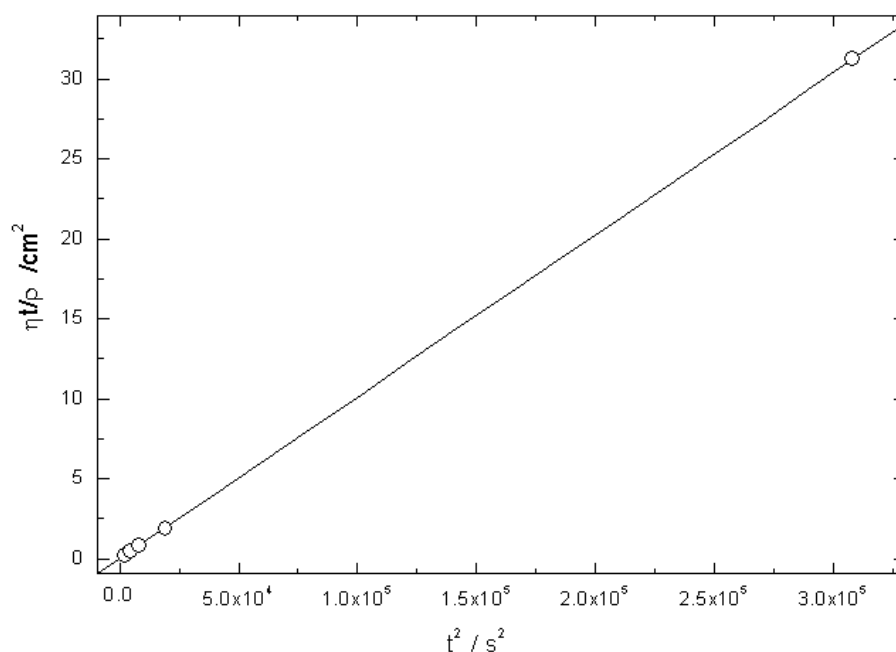


Figura 2.5. Calibrado del viscosímetro

Finalmente, la relación entre la viscosidad y el tiempo de caída (Ecuación (2.4)) para el viscosímetro utilizado en las medidas viene dada por la Ecuación (2.5). La viscosidad de las muestras críticas se obtendrá, por tanto, tras la determinación previa de su densidad.

$$\frac{\eta l}{\rho} = (1.013 \pm 0.001) \cdot 10^{-4} t^2 \quad (2.5)$$

En lo que al proceso de medida se refiere señalar, por último, que previamente al inicio de ésta el viscosímetro fue limpiado, en pasos sucesivos, con mezcla crómica, agua y finalmente con el disolvente o disolución objeto de medida. Una vez limpio, se introdujo un volumen de líquido (S3 - S5 o sustancia de calibrado) aproximado de 20 ml, y tras un tiempo de termostatización no inferior a 30 min (para una estabilidad térmica de ± 1 mK), se inició la medida.

La viscosidad de las mezclas de composición crítica está afectada, en las cercanías del punto crítico, por la velocidad de cizalla [4], por lo que se ha comprobado el efecto de esta magnitud sobre los datos experimentales de las tres muestras críticas presentados en este trabajo (ver Capítulo 4, *Viscosidad*). Puesto que el acoplamiento entre la cizalla y las fluctuaciones de concentración pueden tener una influencia importante en los resultados de la zona crítica, se han realizado medidas con un reómetro BOHLIN VE (estabilidad térmica ± 10 mK). Sólo se analizarán los datos correspondientes al intervalo de temperatura en el cual no aparece una región plana en las representaciones $\eta(\dot{\gamma} \rightarrow 0)$ frente a la temperatura, siendo $\dot{\gamma}$ la velocidad de cizalla.

¿Cuál es la dependencia de la viscosidad con la temperatura cuando el sistema está en la proximidad de un punto crítico ? El comportamiento crítico asintótico de la viscosidad [5] viene dado por

$$\eta(\varepsilon) = \eta_B(\varepsilon) \cdot (Q\xi^\varepsilon)^{z_\eta} \quad (2.6)$$

siendo $\eta_B(\varepsilon)$ la contribución no crítica de la viscosidad, Q el vector de onda de corte de Debye (dependiente del sistema) y z_η el exponente crítico universal. La Teoría de Acoplamiento de Modos predice $z_\eta \approx 0.051 - 0.053$ [6-7], mientras que el Grupo de Renormalización Dinámico, para la aproximación de segundo orden [8-9], $z_\eta \approx 0.065$ y para un desarrollo en ε de primer [7] y tercer orden [8] $z_\eta \approx 0.054$. El valor experimental más preciso corresponde a $z_\eta \approx 0.0690 \pm 0.0006$ [10-11].

DISPERSIÓN DE LUZ

Cuando la radiación electromagnética incide sobre la materia [12,18,26], el campo eléctrico interacciona con los electrones e induce un momento dipolar eléctrico, que oscila a la frecuencia de la radiación incidente y es proporcional al campo incidente en una magnitud característica del material, la polarizabilidad. Este dipolo es la fuente de la luz dispersada, que se emitirá de forma isótropa cuando la partícula es pequeña en relación a la longitud de onda de la luz incidente o de forma anisótropa en el caso de partículas mayores y, en cualquier caso, con una intensidad $10^{-4} - 10^{-6}$ veces la incidente, por lo que para su detección será necesario emplear fuentes de luz que produzcan una alta intensidad, como los láseres. Cabe distinguir dos grandes áreas de estudio de esta luz dispersada: el clásico o dispersión de luz estática y el correspondiente a dispersión de luz dinámica. En el primer caso, se mide la intensidad total de luz en función del ángulo de dispersión; en el segundo, se trata de determinar el movimiento molecular, para lo cual se considera la dependencia de la intensidad con el tiempo y la frecuencia.

DISPERSIÓN DE LUZ ESTÁTICA

La intensidad total de luz dispersada viene dada por el promedio del cuadrado del campo eléctrico [12]. En disoluciones ideales, la relación entre la intensidad de luz dispersada por unidad de volumen respecto a la incidente, para polarización vertical al plano de dispersión, viene dada por la relación

$$\frac{I_s}{I_i} = \frac{16\pi^2\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2\lambda_o^4R^2} \rightarrow \frac{I_s}{I_i} = \frac{4\pi^2cM}{\lambda_o^4R^2N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (2.7)$$

donde I es la intensidad de luz por unidad de volumen, dispersada (s) e incidente (i), respectivamente; λ_o , la longitud de onda en el vacío de la radiación incidente; R , la distancia al detector; N_A , el número de Avogadro; c , la concentración de partículas; M , la masa molecular; n , el índice de refracción; α , la polarizabilidad y ϵ_o , la constante dieléctrica en el vacío.

Experimentalmente, los resultados de los experimentos de dispersión de luz son referidos a la relación Rayleigh (R_θ)

$$R_\theta = \frac{I_s}{I_i} R^2 \quad (2.8)$$

La intensidad dispersada por sistemas reales es inferior a la predicha por la Ecuación (2.7). En el caso de disoluciones líquidas, los centros difusores experimentan movimiento browniano, que provoca fluctuaciones ópticas en la disolución. Estas fluctuaciones en la concentración de partículas producen a su vez a fluctuaciones en la polarizabilidad, de forma que la intensidad definida por unidad de volumen viene dada por

$$\frac{I_s}{I_i} = \frac{16\pi^2 (\overline{\delta\alpha})^2}{(4\pi\epsilon_o)^2 \lambda_o^4 R^2 \delta V} \rightarrow \frac{I_s}{I_i} = \frac{4\pi^2 (\delta V) (\partial n / \partial c)_{T,V}^2 \overline{(\delta c)^2}}{\lambda_o^4 R^2} \quad (2.9)$$

siendo δc las fluctuaciones en la concentración, que naturalmente depende de la energía necesaria para producirlas, de forma que, finalmente, expresando la susceptibilidad osmótica mediante un desarrollo de virial,

$$\frac{I_s}{I_i} = \frac{4\pi^2 n^2 c (\partial n / \partial c)_o^2}{\lambda_o^2 R^2 N_A [M^{-1} + 2B_2 c + 3B_3 c^2 + \dots]} \quad (2.10)$$

donde B_i son los coeficientes del virial. Esta expresión proporciona la intensidad de luz dispersada por las partículas de la disolución.

En términos de la razón Rayleigh, (2.10) toma finalmente la forma

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2B_2 c + 3B_3 c^2 + \dots \quad (2.11)$$

donde K es una constante óptica, definida por

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 (\partial n / \partial c)_o^2}{\lambda_o^4 N_A} \quad (2.12)$$

La expresión (2.11) se aplica a partículas con tamaño inferior a $\lambda/10$. En el caso de partículas con tamaño superior, se producen interferencias destructivas entre la radiación dispersada por las distintas zonas de la partícula, por lo que se producirá la atenuación de la radiación. La dependencia de la intensidad de luz dispersada con el tamaño y forma de la partícula viene dado por un factor de estructura intrapartícula (factor de forma).

¿Cómo se aplican estas ideas al caso de fenómenos críticos? Retomando la expresión (2.9), la magnitud que describe las fluctuaciones de concentración $\overline{(\delta c)^2}$ es el factor de estructura estático $S(q)$, relacionado con la función de correlación espacial de las fluctuaciones de concentración, $G(r)$,

$$S(q) = V \int_V e^{iqr} G(r) q dr \quad (2.13)$$

siendo V el volumen de dispersión y q el módulo del vector de onda, definido por

$$q = \left(\frac{4\pi n_o}{\lambda} \right) \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (2.14)$$

donde n_o es el índice de refracción del medio y λ la longitud de onda en el vacío de la radiación incidente. q^{-1} determina la escala de longitud observada, que suele oscilar entre 50 y 250 nm, correspondiente a ángulos de dispersión de 20° - 140°.

La Teoría de Ornstein y Zernike [13] define la función de correlación de las fluctuaciones como

$$G(r) \propto \frac{e^{(-r/\xi)}}{r} \quad (2.15)$$

en la que se ha despreciado el exponente de Fisher (η) [14]. La comparación con el factor de estructura estático de la Teoría de Fluctuaciones de Einstein y Smoluchowski [15] conduce a la siguiente expresión

$$S(q) = \overline{(\delta c)^2} = k_B T c^2 \frac{\chi}{1 + q^2 \xi^2} \quad (2.16)$$

siendo χ la susceptibilidad osmótica; ξ la longitud de correlación de las fluctuaciones de concentración y k_B la constante de Boltzmann.

Finalmente, la intensidad de la luz dispersada a un vector de onda q viene dada por el factor de estructura de Ornstein - Zernike, cuya formulación final es

$$I(q, T) = \frac{I(q=0)}{(1 + q^2 \xi^2)} \quad (2.17)$$

Tras realizar la corrección del volumen de dispersión respecto al ángulo de dispersión y sobre los datos experimentales de intensidad, y aplicando el método propuesto por Aschauer y Beysens [16] y Sinn y Woermann [17] para la corrección de la turbidez se obtiene $I(q=0)$, la longitud de correlación (ξ) y la susceptibilidad osmótica (χ).

En las proximidades del punto crítico, los valores obtenidos cumplen las siguientes leyes de escala

$$\begin{aligned}\xi &= \xi_0 |\varepsilon|^{-\nu} \\ \chi &= \chi_0 |\varepsilon|^{-\gamma}\end{aligned}\tag{2.18}$$

siendo ξ_0 y χ_0 las amplitudes principales de la longitud de correlación y de la susceptibilidad osmótica, respectivamente, dependientes del sistema, y ν , γ los exponentes críticos de la longitud de correlación y la susceptibilidad, respectivamente.

DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA [18]

Las partículas dispersoras se encuentran en movimiento (*movimiento browniano*), por lo que la frecuencia de la radiación dispersada se encuentra desplazada hacia valores superiores e inferiores en relación a la incidente, siendo este desplazamiento dependiente de la velocidad y dirección de los centros dispersores respecto al detector (*efecto Doppler*). Debido a que las moléculas en disolución se mueven con igual probabilidad en todas las direcciones y tienen una distribución continua de velocidades, se observa un ensanchamiento continuo del espectro. Así, este ensanchamiento del espectro de frecuencia estará directamente relacionado con el movimiento browniano de las partículas en disolución y, por lo tanto, con su coeficiente de difusión, que a su vez se relaciona con su tamaño y forma. La dinámica de procesos relativamente lentos (*difusión macromolecular, dinámica de las fluctuaciones en la región crítica, etc...*) produce un espectro con anchura demasiado pequeña para el estudio por interferometría, por lo que, en lugar de trabajar en el dominio de frecuencia, se optará por el dominio temporal (*transformada inversa de Fourier del espectro de frecuencia*), de forma que la magnitud de interés será la función de correlación de campo. En la Figura 2.6 se muestra la relación entre el espectro y esta función.

Antes de iniciar el desarrollo de esta sección, conviene señalar que todo lo que en ella figura está referido a un **experimento homodino**, es decir, aquel en el que la luz dispersada que incide en el fotocatodo procede únicamente de las partículas contenidas en el volumen de muestra bajo estudio. Para caracterizar la dependencia temporal del campo eléctrico difundido se emplea la **función de correlación de campo**, $G_1(t)$, definida por el promedio del producto del conjugado complejo del campo eléctrico a un tiempo, por el campo a un tiempo t posterior. De esta forma, $G_1(t)$ viene dada por

$$G_1(t) = \langle E_d^*(0)E_d(t) \rangle \quad (2.19)$$

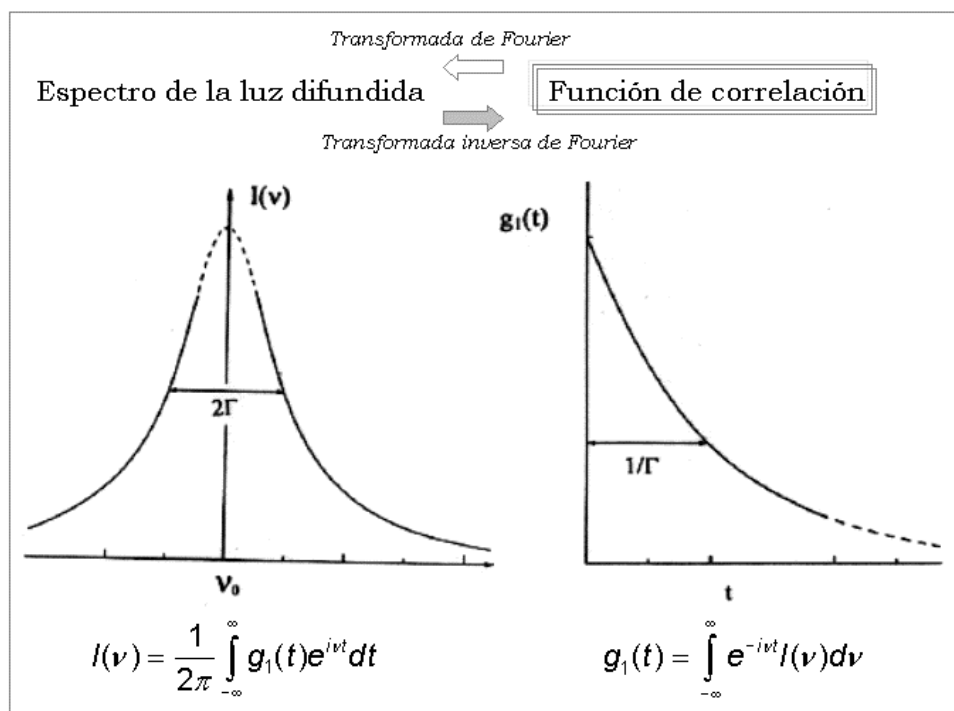


Figura 2.6. Relación entre el espectro de la luz dispersada $I(\nu)$ (Banda Rayleigh) y la función de correlación de campo, $g_1(t)$. El ensanchamiento del espectro es debido al movimiento browniano de las moléculas, en función de su velocidad y posición respecto al detector (efecto Doppler). ν_0 , frecuencia de la radiación incidente; Γ , anchura media del espectro.

Para los sistemas de interés, el procedimiento implica el establecimiento de un modelo teórico para las partículas en movimiento (*modelos dinámicos*), seguido del cálculo del espectro o función de correlación correspondiente. La medida experimental de la función de correlación y su ajuste al modelo teórico permite la obtención de las constantes del modelo, que estarán relacionadas con las propiedades de la molécula. En el caso más sencillo, las fluctuaciones de concentración presentan un decaimiento exponencial, por lo que la función de correlación, en el caso de una disolución monodispersa de partículas, toma la siguiente forma

$$G_1(t) = Ae^{-t/\tau} \quad (2.20)$$

siendo A la amplitud del proceso de relajación, τ el tiempo de vida medio característico de las fluctuaciones (*tiempo de relajación*) y $\Gamma=1/\tau$ la anchura media del espectro Rayleigh.

Un caso de mayor complejidad se produce cuando existe una distribución de procesos de relajación estrechos, en los que se desconoce la forma de la distribución. En este caso, puede aplicarse el método de cumulantes propuesto por Koppel [19] para determinar los momentos de ésta, información que puede obtenerse gracias al estudio de la función de correlación a tiempos pequeños. Como primer paso, normaliza la función de correlación de campo

$$g_1(t) = G_1(t)/G_1(0) \quad (2.21)$$

y tomando logaritmos en ambos miembros y expandiendo en una serie de potencias, finalmente

$$\ln g_1(t) = 1 - K_1\tau + \frac{1}{2!}K_2\tau^2 + \frac{1}{3!}K_3\tau^3 + \frac{1}{4!}K_4\tau^4 \dots \quad (2.22)$$

donde

$$K_n = \left[(-1)^n \frac{d^n}{dt^n} \ln g_1(t) \right]_{\tau \rightarrow 0} \quad (2.23)$$

es el cumulante n-esimo de $g_1(t)$. El primer cumulante corresponde al valor medio del inverso del tiempo de relajación, $K_1 = \langle \Gamma \rangle$ y el segundo es la varianza de la distribución, $K_2 = \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2 \rangle$. El desarrollo de cumulantes sólo es válido para t pequeños y, si los datos son suficientemente buenos, es relativamente sencillo obtener el primer y segundo cumulante.

El caso más general en sistemas complejos corresponde a un sistema con decaimientos multiexponenciales. En estos casos, la función de correlación puede expresarse a través de un sumatorio de las contribuciones de los distintos tiempos de relajación. En la mayoría de los casos, este sumatorio puede reemplazarse por una integral, de forma que

$$G_1(t) = \int_0^{\infty} A(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \quad (2.24)$$

Como puede observarse, la distribución de los tiempos de relajación $A(\tau)$ es la transformada inversa de Laplace de la función de correlación.

Función de correlación de intensidades

Tal como se ha expuesto anteriormente, la caracterización dinámica de un sistema pasa por la medida de la función de correlación del campo eléctrico; sin embargo, experimentalmente no se obtiene esta función, sino la denominada *función de correlación de intensidades*, $G_2(t)$. La razón está íntimamente ligada a que lo que se mide son las fluctuaciones de la intensidad de luz dispersada por el sistema.

La intensidad dispersada, $I_d(t)$, se detecta normalmente mediante un fotomultiplicador, de forma que las fluctuaciones en $I_d(t)$ aparecen como fluctuaciones en la fotocorriente o en el número de fotones. En la Figura 2.7 se muestra la variación temporal de la intensidad debido al movimiento de las moléculas en el seno del líquido. La magnitud obtenida experimentalmente, por tanto, es siempre la intensidad de luz dispersada, no $E_d(t)$, por lo que la función de correlación experimental es la **función de correlación de intensidades**, definida por

$$G_2(t) = \langle |E_d(0)|^2 |E_d(t)|^2 \rangle = \langle I_d(0) I_d(t) \rangle \quad (2.25)$$

tal y como aparece en la Figura 2.8.

En general, la relación entre $G_2(t)$ y $G_1(t)$ no es sencilla. No obstante, en el caso de que el campo difundido tenga una distribución Gaussiana, ambas funciones se relacionan mediante la Relación de Siegert

$$G_2(t) = |G_1(0)|^2 + |G_1(t)|^2 = \langle I_d \rangle^2 + |G_1(t)|^2 \quad (2.26)$$

$G_1(0)$ determina la línea base; normalizando respecto a ella se obtiene, para la Relación de Siegert

$$g_2(t) = \frac{G_2(t)}{|G_1(0)|^2} = 1 + \beta |g_1(t)|^2 \quad (2.27)$$

donde se ha incluido un parámetro, β , independiente del tiempo, relacionado con el número de áreas coherentes que ve el detector, y que idealmente debe tener un valor cercano a 1. El área coherente está definida como

$$A_{coh} = \pi b^2 = \frac{\lambda^2 R^2}{\pi a^2} \quad (2.28)$$

correspondiente a la detección de un volumen de radio a por un detector de radio b (apertura) a una distancia R del volumen de detección.

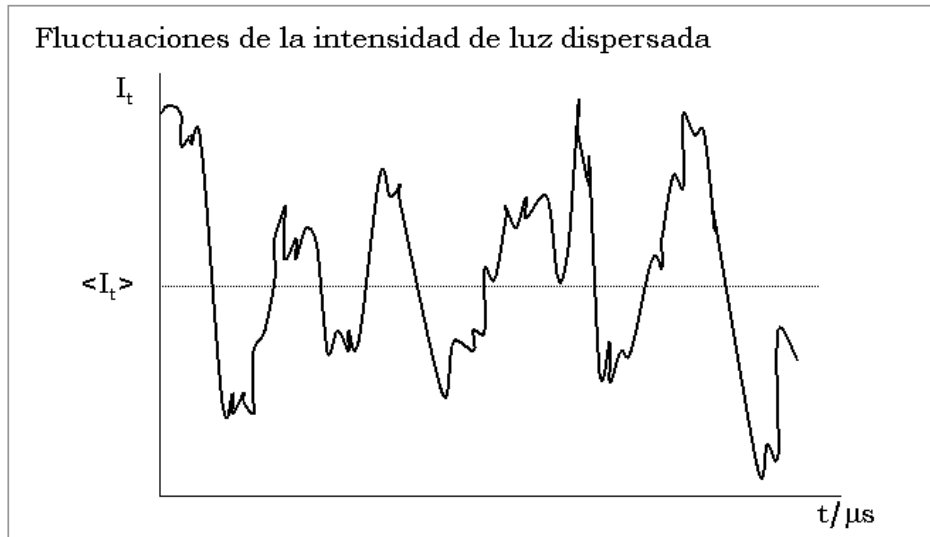


Figura 2.7. Representación de las fluctuaciones de intensidad de luz dispersada producida en un pequeño volumen, en una escala temporal de microsegundos. $\langle I_t \rangle$ representa el valor medio de intensidad dispersada.

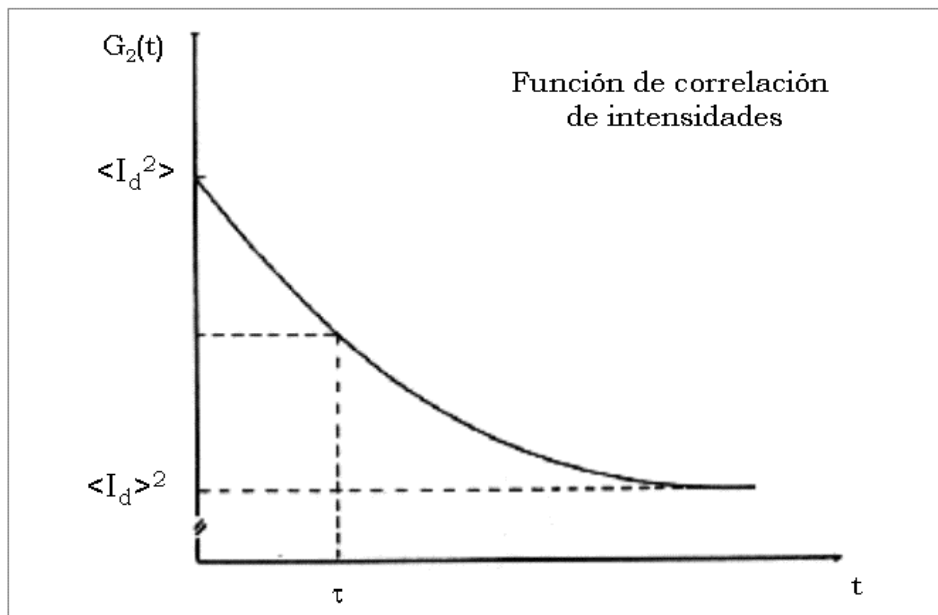


Figura 2.8. Función de correlación de intensidades, $G_2(t)$. τ tiempo de relajación. Se realizan numerosas medidas de la intensidad dispersada (Figura 2.7) con un intervalo temporal t entre ellas, a las que se multiplica, promedia y representa en función del tiempo t . Para un sistema de partículas esféricas homogéneo y monodisperso, se obtiene un decaimiento exponencial.

¿Cómo se obtiene, a partir de $g_2(t)$, información sobre la función de distribución de tiempos de relajación? El desarrollo instrumental actual permite acumular funciones de correlación que se extienden sobre muchas décadas de tiempo, permitiendo el estudio de sistemas con complejas distribuciones. Para ello, es necesario el uso de métodos matemáticos capaces de extraer dichas distribuciones de las funciones de correlación experimentales. En general, para un sistema con decaimientos multiexponenciales, la función de correlación se puede expresar, tal y como se ha señalado anteriormente, por (2.24). De (2.24), $G_1(t)$ y $A(\tau)$ están relacionados a través de una transformada de Laplace. La inversión de la transformada de Laplace es un problema matemático mal condicionado por lo que, en presencia de ruido (en los datos o errores de redondeo) no existe una solución única. Por este motivo, para una función de correlación experimental siempre existe un conjunto de soluciones $A(\tau)$ compatibles con ella. Así, para realizar el análisis de los datos es necesario recurrir a métodos alternativos, que proporcionen una buena estimación de la solución real. De los métodos disponibles, en el presente trabajo se ha utilizado un método de regularización basado en el Principio de Parsimonia, que señala que debe tomarse la solución más simple de todas las posibles que sea compatible con los datos (sea capaz de ajustarlos), aunque no tenga todos los detalles de la solución “verdadera” y posea, además, una baja probabilidad de incorporar componentes sin significado físico. Se ha empleado el Método de Regularización de Tikhonov [20], tal y como está implementado en el programa REPES, escrito por Jakes [21-22]. Este método se basa en la inclusión de un factor de regularización α en la variable χ^2 (suma de los cuadrados normalizados), que es la variable que se minimiza en el ajuste de los datos experimentales.

Así, a partir de la transformada inversa de Laplace se puede, en principio, obtener la función de distribución original de tiempos de relajación sin limitación en el número de modos, resolviendo directamente la Ecuación (2.24). Dos son los procedimientos para realizar esta tarea: el ajuste de la función de correlación de campo eléctrico, $G_1(t)$, o la de intensidades, $G_2(t)$. Tal y como se ha señalado anteriormente, el programa de análisis empleado es el programa REPES, en el cual ajusta la función $G_2(t)$, en la expresión indicada en (2.29), lo que supone trabajar con una expresión no lineal debido al cuadrado de la integral, aumentando de esta manera la complejidad del procedimiento.

$$g_2(t) - 1 = \beta \left[\int A(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \right]^2 \quad (2.29)$$

En resumen, la función de distribución de tiempos de relajación se obtiene a partir de la realización de una transformada de Laplace inversa (programa REPES) sobre $g_2(t) - 1$. Como resultado del análisis de la función de correlación, se obtiene la distribución de tiempos de relajación, $A(\tau)$ para cada temperatura y ángulo medido, así como sus momentos asociados.

Análisis de la dinámica en fluidos críticos. De acuerdo con la Teoría de Acoplamiento de Modos en la aproximación de Kawasaki [23], para mezclas binarias la velocidad de decaimiento viene dada por

$$\Gamma = \Gamma_c + \Gamma_B \quad (2.30)$$

donde Γ_B y Γ_c son las contribuciones de fondo y críticas, respectivamente, definidas, a su vez, por las expresiones [24]

$$\Gamma_B = \frac{k_B T q^2}{6\pi\eta\xi} \left(\frac{1+x^2}{q_c\xi} \right) \quad (2.31)$$

$$\Gamma_c = \frac{k_B T q^2}{6\pi\eta\xi} K(x) R_0 \left(1 + \frac{x^2}{4} \right)^{z_\eta/2} \quad (2.32)$$

donde $x = q\xi$ y $K(x) = (3/4x^2) \left[1 + x^2 + (x^3 - x^{-1}) \arctan(x) \right]$ es la función de Kawasaki. q_c es una constante dependiente del sistema, con dimensiones de número de onda, que caracteriza la contribución relativa de Γ_B a la velocidad de decaimiento total, y R_0 es una relación de amplitudes universal, con un valor entre 1.0 y 1.05. η es la viscosidad (Ecuación (2.6)). Debe indicarse, no obstante, que es necesario considerar una función de cruce (ver *Capítulo 1, Teoría de Anisimov y Sengers*) para la viscosidad para describir correctamente la dependencia con la temperatura.

En el desarrollo que sigue, las ecuaciones estarán referidas a la contribución crítica en (2.30), puesto que es ésta, y no la de fondo, objeto de estudio en el presente trabajo. A efectos de simplicidad, pasará a simbolizarse como Γ . Reorganizando (2.32),

$$\Gamma = \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} K(x) R(x) q^2 \quad (2.33)$$

En la Tabla 2.5 aparece la velocidad de decaimiento en función de los límites de la función de Kawasaki.

Tabla. 2.5. Velocidad de decaimiento en función de los límites de la función de Kawasaki.

Región	Condición	Anchura línea
Región hidrodinámica	$q\xi \ll 1$	$\Gamma = Dq^2 = (k_B T / 6\pi\eta\xi) R_0 q^2$
Región localmente hidrodinámica	$q\xi < 1$	$\Gamma = D \left(1 + \frac{3}{5} x^2 \right) R(x) q^2$
Región crítica	$q\xi \geq 1$	$\Gamma \propto q^{3+z_\eta}$

Para poder comparar los valores experimentales de los datos de anchura de línea con las predicciones de la Teoría de Acoplamiento de Modos, retomando (2.33), se llega a la expresión

$$\frac{D_{\text{exp}} 6\pi\eta_{\text{exp}} \xi}{k_B T_{\text{exp}}} = K(x) R(x) \quad (2.34)$$

donde D_{exp} es el coeficiente de difusión experimental, $D_{\text{exp}} = \Gamma_{\text{exp}} / q_{\text{exp}} = (1/\tau_{\text{exp}}) / q_{\text{exp}}$ siendo Γ_{exp} la velocidad de decaimiento experimental correspondiente al ángulo θ y q_{exp} su vector de onda asociado; τ es el tiempo de relajación. La viscosidad (η) y la longitud de correlación (ξ) también son valores experimentales independientes (subíndice *exp*).

PREPARACIÓN de MUESTRAS

Realizados los pasos indicados en la metodología básica de preparación de muestras, se transfirieron aprox. 3 cm³ a una célula de vidrio cilíndrica de 10 mm de diámetro e índice de refracción ($n = 1.485$, en cuyo extremo superior se acopló un cierre tipo *septum* (ver Figura 2.9). Las células se limpiaron previamente con una mezcla de composición 40% en etanol, 40% de una disolución 1 M de NaOH y 20% de H₂O₂ al 30%. Posteriormente, se aclararon con agua milliQ recién obtenida, se sometieron a un baño de ultrasonidos durante 1 – 2 h con objeto de eliminar completamente la solución limpiadora, permanecieron durante 12 h en un baño continuo de acetona para arrastrar las posibles partículas de polvo que pudieran haber quedado adheridas a las paredes del vidrio y, finalmente, para eliminar la acetona, permanecieron aprox. otras 12 h en una estufa a 60°C a vacío.

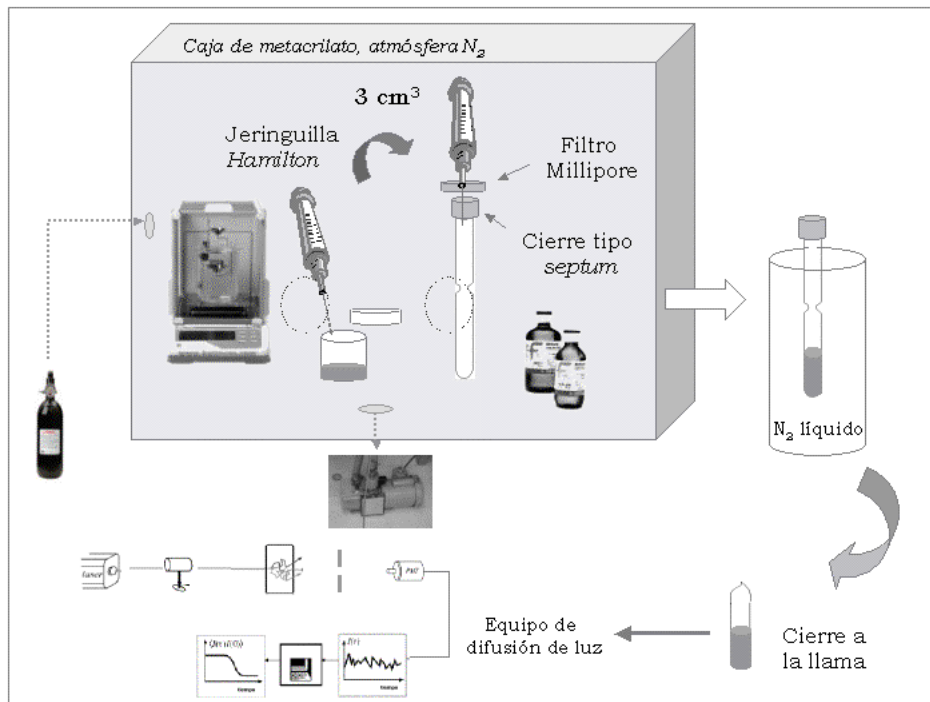


Figura 2.9. Esquema del proceso de preparación de muestras para medidas de dispersión de luz. Una vez cerrada la célula de muestra, el siguiente paso es su traslado al equipo de dispersión de luz.

La muestra crítica se introdujo en la célula de medida gota a gota, con una jeringuilla Hamilton; entre jeringuilla y aguja se insertó un filtro Millipore Millex - GN, de nylon con tamaño de poro $0.2\ \mu\text{m}$; previamente se comprobó que la muestra no atacaba al material del filtro. El agua fue previamente filtrada con un filtro Sterile Acrodisc (Gelman Sciences), de $0.2\ \mu\text{m}$ de tamaño de poro. Finalizado el proceso, se procedió a la congelación de la célula con nitrógeno líquido y a su cierre posterior a la llama. Las disoluciones de S3 - S5 se conservaron en la nevera, protegidas de la luz, hasta su utilización en las medidas. Asimismo, se comprobó la ausencia de polvo a temperaturas alejadas de la temperatura crítica. En todos los casos se prepararon dos células de cada muestra, siendo ambas empleadas en los experimentos.

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

A continuación se detallan los componentes del equipo de dispersión de luz [25-26] indicados en la Figura 2.10. Con periodicidad semanal, se verificó el correcto funcionamiento del equipo, para lo cual se emplearon sendas muestras de tolueno y de poliestireno (*latex*) de un tamaño medio definido (Polysciences, Alemania). Los efectos de *afterpulsing* aparecieron

siempre muy por debajo de la ventana temporal de interés de nuestros experimentos. Para temperaturas cercanas al punto crítico, la influencia de dispersión múltiple fue comprobada mediante medidas repetidas con tres diferentes longitudes de paso: 3, 10 y 25 mm. No se detectó ningún componente de despolarización apreciable correspondiente a dispersión múltiple. Sólo las medidas con dispersión doble despreciable fueron empleadas en el análisis.

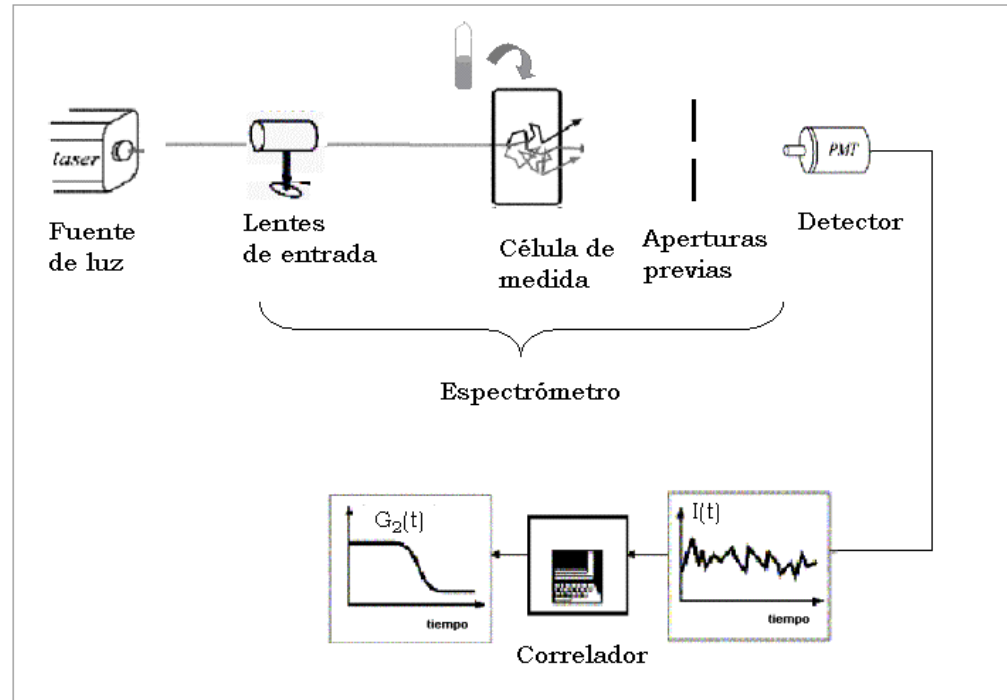


Figura 2.10. Esquema general del equipo de dispersión de luz empleado en las medidas. La flecha indica la disposición de la célula de muestra preparada (ver Figura 2.9) y lista para medir en el esquema general del equipo.

Fuente de luz

La fuente de luz suele ser un láser que, esencialmente, puede caracterizarse por las siguientes variables: longitud de onda, potencia, polarización y fluctuaciones de potencia, tal como se indica en la Tabla 2.6. En el presente trabajo se ha empleado un láser de Ar^+ COHERENT modelo 300, que proporciona luz coherente polarizada verticalmente y con una alta potencia en el modo TEM_{00n} ($\lambda=514.5$ nm, potencia máxima 1.7 W). Dispone, además, de un dispositivo de autoajuste adicional (POWERTRACK®) que disminuye las fluctuaciones de intensidad intrínsecas

del láser. A la salida del haz se encuentra una rueda de filtros para atenuar su intensidad, en caso necesario. A continuación, hay una apertura que permite filtrar espacialmente el haz y una lente que enfoca la luz en el centro de la muestra. El láser está en condiciones óptimas de medida cuando alcanza una temperatura interna de 51.4°C. En todas las medidas realizadas, se ha empleado una longitud de onda de 514.5 nm.

Tabla 2.6. Variables fundamentales de un láser.

Variable	Observaciones
Longitud de onda	No debe coincidir con bandas de absorción de la muestra ni excitar ninguna línea de fluorescencia de la misma.
Potencia	Selección en función de la intensidad de luz dispersada por la muestra. En las medidas realizadas en el presente trabajo, 100 mW.
Polarización	Relacionada con la intensidad de luz dispersada, por lo que es deseable disponer de un láser capaz de emitir luz polarizada en un solo plano.
Fluctuaciones de potencia	Efecto no deseado, por lo que se tenderá a su minimización siempre que sea posible. Pueden estar causadas por oscilaciones del plasma de láser o por la existencia de vibraciones externas.

Espectrómetro

El espectrómetro contiene el sistema óptico para la selección del ángulo de dispersión y limita el número de áreas coherentes. Sus distintos componentes (lentes de entrada, célula de medida, serie de aperturas) se indican en la Tabla 2.7 y se distribuyen tal y como indica en la Figura 2.11.

Tabla 2.7. Componentes esenciales del espectrofotómetro.

Variable	Observaciones
Lentes de entrada	La distancia focal debe ser la correcta.
Célula de medida	Su forma y tamaño dependen de las medidas requeridas. Para estudiar la dependencia angular de la intensidad de luz dispersada, la geometría más usual es la cilíndrica.
Aperturas	Diseñadas de forma que la ventana del detector quede limitada a una o dos áreas coherentes.

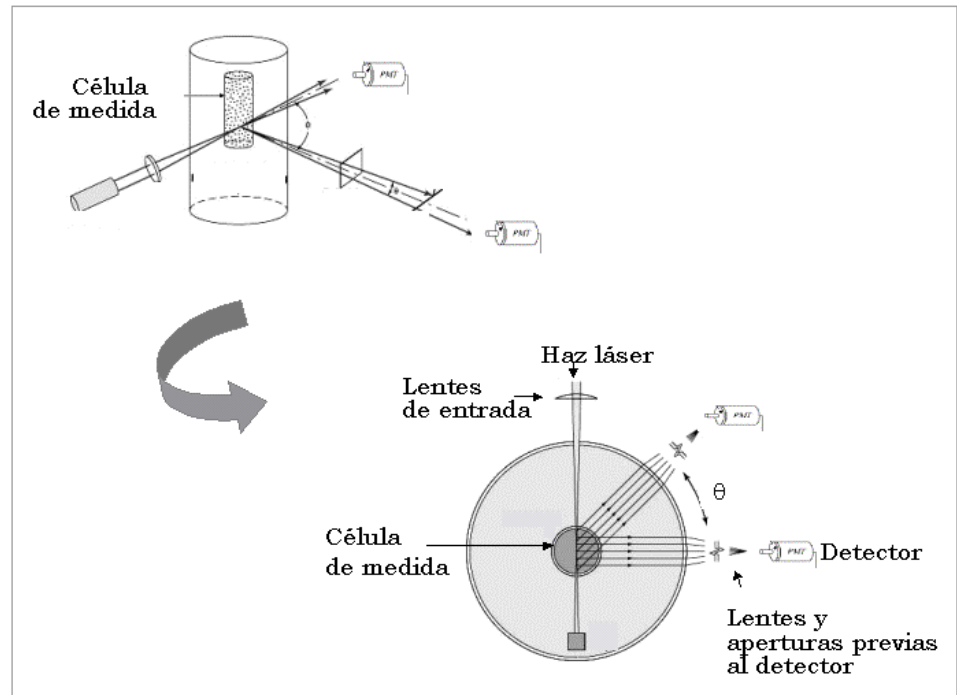


Figura 2.11. Elementos que componen un espectrómetro.

La célula de medida se encuentra en el interior de una célula de cuarzo (*cilindro con una sola base*) con paredes pulidas, por la que atraviesa el haz láser, tal y como aparece en la Figura 2.12. Contiene agua desionizada milli-Q, con objeto de mantener constante la temperatura de la muestra (desviación ± 7 mK) y reducir las reflexiones (los índices de refracción de agua y cuarzo son semejantes). El agua de la célula de cuarzo circula durante varias horas antes del inicio de las medidas por un circuito cerrado propulsado por una bomba peristáltica, que contiene un prefiltro y un filtro de $0.2 \mu\text{m}$, con el objetivo de eliminar el polvo en suspensión (interferencia con la luz dispersada por la muestra).

El control de temperatura se consigue circulando agua por un circuito situado en el interior de la célula y otro exterior a la misma, tal y como se indica en la Figura 2.12. El agua empleada como líquido de termostatación ha sido bombeada a través de los circuitos por el impulso de dos motores independientes. Su origen es un baño termostático bien aislado, en el cual se mantiene la temperatura con una estabilidad de ± 3 mK con ayuda de un criostato GRANT Tipo LTD 6. Todo ello estuvo controlado por un controlador HART Modelo 2100. La

temperatura se midió *in situ* con una sonda de platino previamente calibrada (precisión ± 0.01 K respecto al IPTS-90).

Debido a la importancia que tienen las pérdidas de calor para la estabilidad de la temperatura, se ha puesto especial interés en el aislamiento del sistema. La célula, junto con los circuitos, se aíslan convenientemente del exterior gracias a un recubrimiento de varias láminas de teflón y a una carcasa adicional de PVC (no mostrada en la figura). Los tubos que conectan el baño termostático con los circuitos se aislaron individualmente mediante dos tubos concéntricos de PVC flexible ARMAFLEX de ARMSTRONG. La ventana de la carcasa, en cuyo interior está la célula y a través de la cual llega la luz dispersada al fotomultiplicador, se cubrió con espuma aislante, dejando una pequeña cámara de aire entre dicha espuma y las paredes de la célula de cuarzo. Para permitir el paso de la luz dispersada se colocó un tubo atravesando la espuma, centrado con la lente de entrada del fotomultiplicador y fijado al brazo del goniómetro para que pueda desplazarse de forma solidaria a éste y pueda cubrirse todo el intervalo angular, evitando así el contacto de la célula con el aire del exterior.

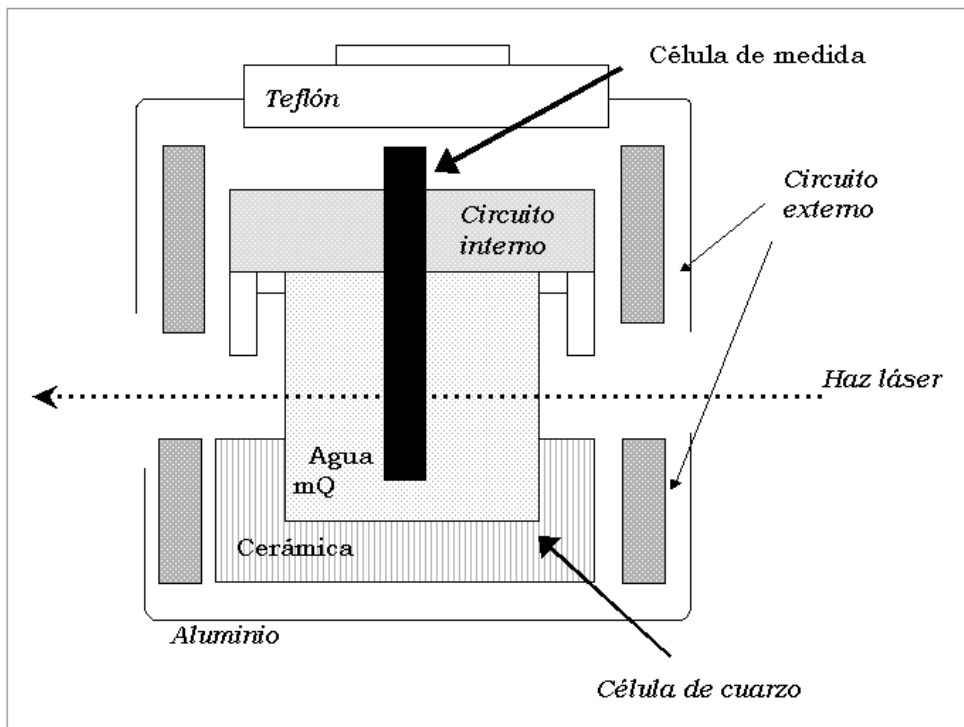


Figura 2.12. Corte transversal esquematizado de la célula de medida.

La célula de cuarzo se encuentra en el centro de un goniómetro controlado por un motor MALVERN PC57 (solidario con el banco óptico donde se encuentra el láser), que mueve un brazo giratorio con una precisión de 0.05° de arco. Este brazo sostiene las lentes, las aperturas previas al detector y el detector. El intervalo angular accesible corresponde a $30^\circ - 150^\circ$ [27].

Se han realizado medidas en función del ángulo θ para cada temperatura (generalmente, entre 30 y 60 valores de θ , aunque en algunos casos el número fue inferior). Las medidas se iniciaron en $\theta=90^\circ$, para ir disminuyendo progresivamente y en pequeños decrementos, hasta llegar a $\theta=30^\circ$. Después, el proceso se repitió: de $\theta=150^\circ$ y retorno a $\theta=90^\circ$. De esta forma, en el intervalo $30^\circ - 150^\circ$ se tomaron dos conjuntos de datos (ángulos bajos y ángulos altos). Con objeto de asegurar la reproducibilidad de los resultados en la vecindad del punto crítico, las muestras fueron agitadas suavemente durante 1h después de cada cambio de temperatura, iniciándose las medidas tras 20 min de termostatización. Durante todo el proceso, se tuvo especial precaución en mantener las muestras en la región de una fase; en caso contrario, se necesitan largos tiempos de termostatización a temperaturas inferiores a la crítica para lograr el equilibrio térmico. Este problema es de especial relevancia cuando aparece la fase interfacial [28] indicada en el Capítulo 1. En el caso de las medidas de dispersión de luz estática, cada valor de intensidad $I(q,T)$ fue normalizado con la intensidad de luz dispersada por el tolueno en las mismas condiciones experimentales. Asimismo, se realizaron correcciones de turbidez y por cambio del volumen de dispersión con el ángulo de dispersión.

Sistema de detección

En el sistema de detección se pueden distinguir dos componentes fundamentales: el tubo fotomultiplicador y el amplificador-discriminador de pulsos. En la Figura 2.13 se muestra un esquema de este sistema. El **fotomultiplicador** contiene un cátodo constituido por uno o más metales alcalinos, que absorben un fotón e inmediatamente emiten un electrón, que es acelerado por un campo eléctrico e impacta en una rejilla metálica (*dínodo*) produciendo la emisión de varios electrones, los cuales son también acelerados, impactando en un segundo dínodo y así sucesivamente hasta que, finalmente, tras repetirse el proceso en una cadena de dínodos, el primer electrón ha sido multiplicado de 10^5 a 10^7 veces. Este grupo de electrones forman la salida del fotomultiplicador. En este trabajo se ha empleado un fotomultiplicador HAMAMATSU

R3234-01, que posee una buena relación señal/ruido y una baja corriente de fondo. Para la realización de las medidas de dispersión de luz estática se ha empleado una apertura de 500 μm ; en el caso de dinámica, 100 μm . El cátodo del fotomultiplicador es capaz de detectar la dispersión de luz producida en un volumen muy pequeño de muestra (en general, $1\mu\text{m}^3$), correspondiente a una o dos áreas coherentes.

El **amplificador-discriminador de pulsos** es el encargado de amplificar la señal del fotomultiplicador y transformarla en pulsos lógicos de duración adecuada para el correlador (*pulsos TTL*), rechazando aquellos demasiado pequeños, con origen en fuentes distintas a la detección de un fotón. De esta forma, la secuencia global de acontecimientos es: el preamplificador recibe los pulsos de corriente del fotomultiplicador y los transforma en pulsos de voltaje, los cuales son amplificados; a continuación, el discriminador rechaza aquellos que se encuentran por debajo de un nivel determinado y da como salida una onda rectangular, la cual es finalmente transformada en pulsos TTL en el modulador.

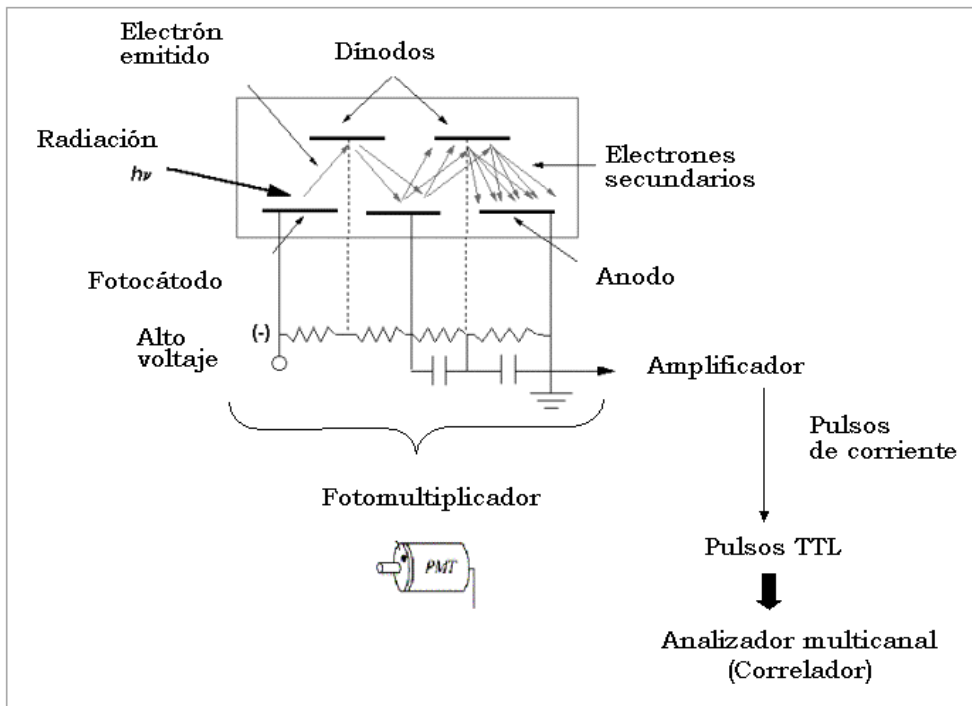


Figura 2.13. Esquema del sistema de detección.

Analizador de la señal (analizador multicanal)

En este trabajo se ha empleado como analizador de la señal un correlador, encargado de transformar la señal eléctrica en una función de correlación de intensidades. Por cada fotón que llega al fotomultiplicador, el correlador recibe un pulso TTL, pulsos que son acumulados en canales (*registros de memoria*), controlados por un reloj y que permanecen abiertos un intervalo de tiempo, t (*tiempo de muestreo*), definido por

$$t = (n^\circ \text{ de canal}) \cdot ST \quad (2.35)$$

donde ST el tiempo de muestreo base.

Un correlador estándar, por tanto, divide el tiempo en intervalos de igual duración, t , variables en función del proceso objeto de estudio (generalmente entre $0.1 \mu s$ y $1000 \mu s$). De esta forma, para una entrada hipotética de 10 pulsos con la secuencia indicada en la Figura 2.14 y teniendo en cuenta que la intensidad de luz dispersada es proporcional al número de pulsos, la función de correlación de intensidades $G_2(t)$ (Ecuación (2.25)) se obtiene por multiplicación digital (sumas múltiples) para diferentes valores de t , tal y como se indica en la Tabla 2.8.

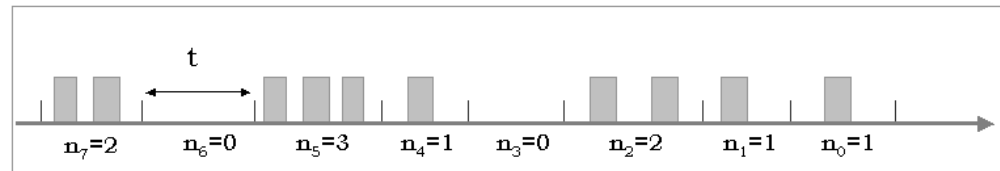


Figura 2.14. Sucesión de pulsos procesados por un correlador. El tiempo se divide en intervalos de tiempo iguales al tiempo de muestreo, t . n es el canal del correlador.

Tabla 2.8. Función de correlación para el ejemplo presentado en la Figura 2.14 y proceso general. \tilde{n} , \tilde{n} número de correlador.

Ejemplo de la Figura 2.14	Proceso general
$G_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle = 1 \cdot 1 + 1 \cdot 2 + 2 \cdot 0 + 0 \cdot 1 + 1 \cdot 3 + 3 \cdot 0 + 0 \cdot 2$	$G_2(t) = \tilde{n}_0 \tilde{n}_1 + \tilde{n}_1 \tilde{n}_2 + \dots = \sum_{i=0}^{N-1} \tilde{n}_i \tilde{n}_{i+1}$
$G_2(2t) = \langle I(0)I(2t) \rangle = 1 \cdot 2 + 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 + 0 \cdot 3 + 1 \cdot 0 + 3 \cdot 2$	$G_2(2t) = \tilde{n}_0 \tilde{n}_2 + \tilde{n}_1 \tilde{n}_3 + \dots = \sum_{i=0}^{N-1} \tilde{n}_i \tilde{n}_{i+2}$
$G_2(3t) = \langle I(0)I(3t) \rangle = 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 + 2 \cdot 3 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 2$...
	$G_2(kt) = \tilde{n}_0 \tilde{n}_k + \tilde{n}_1 \tilde{n}_{k+1} + \dots = \sum_{i=0}^{N-1} \tilde{n}_i \tilde{n}_{i+k}$

Cuando se alcanza el último canal, correspondiente a un tiempo igual al producto $(n^\circ \text{ de canales}) \cdot t$, más un tiempo de espera para medir a tiempos grandes y obtener la línea base, el proceso se inicia de nuevo durante un número determinado de acumulaciones. De esta forma, se obtiene la función de correlación digital. Este procedimiento se conoce como *muestreo en serie*; los correladores actuales pueden trabajar *en paralelo* con diferentes tiempos de muestreo simultáneamente, lo que permite ampliar el intervalo temporal (dinámico) estudiado hasta siete o más órdenes de magnitud (modo empleado en este trabajo). En este caso, los canales se agrupan formando subcorreladores, cada uno de los cuales trabaja independientemente de los demás, de forma que el tiempo de muestreo de cada uno viene dado por la expresión (2.36)

$$t = (n^\circ \text{ de canales}) \cdot ST \cdot DIL^{n-1} \quad (2.36)$$

donde ST es el tiempo de muestreo base, DIL (factor de dilación) es un número entero inferior a 16 y n es el número de subcorrelador. La obtención de una buena función de correlación depende de la elección de los parámetros anteriores, tal y como se señala en la Tabla 2.9. La señal analógica del fotomultiplicador, amplificada y transformada en pulsos TTL, alimenta al correlador MALVERN 7032, constituido por 256 canales y 8 adicionales destinados a la definición de la línea base.

Tabla 2.9. Parámetros esenciales para la obtención de una buena función de correlación.

Parámetro	Observaciones
ST	Tomar el menor valor posible (0.1 μ s), para una buena definición de la función de correlación a tiempos muy pequeños.
DIL	El valor elegido determinará el intervalo temporal estudiado. Si se toma un valor muy bajo (por ej. 1 ó 2), se abarca un intervalo temporal demasiado pequeño, afectando a la definición de la línea base y al ajuste de la función de correlación, puesto que ésta se normaliza con aquella. Los valores elegidos en este trabajo son, para ángulos de dispersión $\theta = 30^\circ$ - 40° , DIL= 4; para ángulos superiores, DIL= 3.
n	El valor elegido en el presente trabajo es 8.

CONDUCTIVIDAD

Dispositivo experimental

El esquema general de todos los elementos utilizados en la determinación de la conductividad se muestra en la Figura 2.15. Durante todo el proceso de medida, la muestra permaneció en un depósito aislado del exterior, en el cual se introdujo la célula de conductividad (ver detalle en la Figura 2.16). Este depósito se encontraba conectado a un sistema para regular la temperatura, compuesto por baño termostático conectado a un criostato, a su vez controlado por un termostato TECHNE TEMPUNIT TU – 16 A.

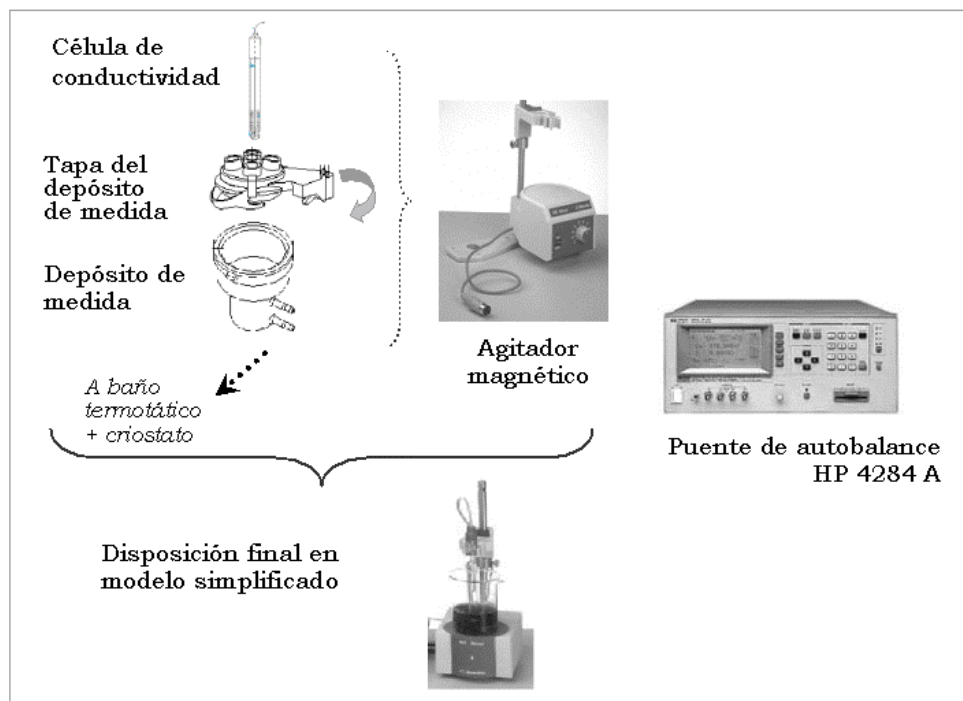


Figura 2.15. Dispositivo experimental empleado en la medida de la conductividad. A la derecha se muestra el punto de autobalanza HP 4284 A.

Para controlar la temperatura en el interior del baño principal se empleó un controlador de temperatura HART 2100. Los intercambios de energía en el interior del baño tienen lugar por medio de elementos calefactores y refrigeradores, siendo únicamente los primeros regulados por el controlador. Como elementos calefactores se emplearon resistencias de inmersión fabricadas con un tubo de cobre de pequeño diámetro. El dispositivo cuenta

también con una resistencia adicional no regulada, empleada para cubrir grandes saltos de temperatura. La refrigeración la proporciona un serpentín de cobre situado en el fondo del baño, por el que se hace circular el agua proveniente del criostato, a una temperatura inferior y adecuada a la del baño principal. En estas condiciones fue posible controlar la temperatura con una estabilidad de ± 1 mK. La temperatura del depósito de medida se obtuvo con una sonda PT 100 RS 159-985; la temperatura en el interior del baño principal, mediante un termómetro de cuarzo TESTO 781 ($\pm 0.001^\circ\text{C}$). Ambos fueron previamente calibrados con una célula de punto triple de Galio. La variable experimental seleccionada para medida en el puente de autobalance ha sido la resistencia en paralelo, R_p . A continuación se detallan los elementos más significativos de este dispositivo: la célula de conductividad y el puente de autobalance.

CÉLULA DE CONDUCTIVIDAD

La medida de la conductividad se ha realizado con una célula de conductividad METROHM AG 9101 HERISAU, cuyo esquema simplificado se muestra en la Figura 2.16, conectada a un puente de autobalance HP 4284A, con el que se ha medido en un intervalo de frecuencia de 1 kHz – 1MHz, tal y como se indicará a continuación. Los electrodos de la célula son de platino, paralelos entre sí y recubiertos de una capa porosa, también de platino, lo que minimiza su polarización. Durante la realización de las medidas, es importante mantener los cables de la célula aislados y separados para evitar la inductancia mutua.

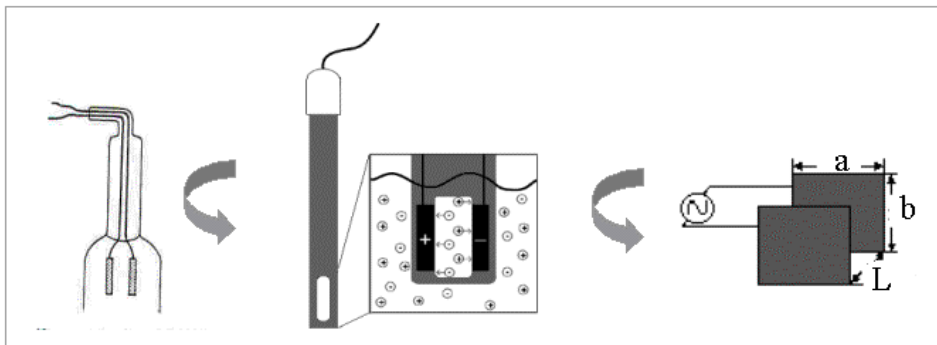


Figura 2.16. Esquema de la célula de conductividad empleada en las medidas. a y b son las dimensiones de los electrodos de platino y L la separación entre ambos. La constante de la célula, c (ver Ecuación (2.38)), se define como $c = L/(ab)$.

Debido a que la medida de la conductividad implica la transferencia de masa, tanto la muestra como los electrodos resultan afectados durante la misma. Si se emplea corriente continua, los electrodos se polarizan ligeramente a medida que disminuye la concentración de las especies químicas que se están oxidando o reduciendo en su proximidad; la polarización también se produce por la alteración de la superficie de los electrodos como consecuencia de la deposición de los productos de la electrolisis, aunque estos efectos no son significativos si la corriente es pequeña ($<10^{-7}$ A). Cuando se utiliza corriente alterna, los problemas mencionados prácticamente desaparecen; la movilidad iónica y la electrolisis que tienen lugar durante la mitad de un ciclo, pueden ser revertidos durante la siguiente mitad del mismo, por lo que las concentraciones se mantienen esencialmente constantes a pesar de la presencia de la corriente.

MEDIDA DE R_p . PUENTE DE AUTOBALANCE

En este punto, sólo un breve inciso sobre la naturaleza de la medida de la resistencia de una disolución, para lo cual es útil considerar la célula de conductividad como un circuito de corriente alterna. El circuito más simple se muestra en la Figura 2.17. La disolución entre los electrodos se comporta como una resistencia (R_3). En la interfase entre ambos, aparece una doble capa iónica que actúa como condensador de gran capacidad (C_3 en la figura). El valor de C_3 depende del recubrimiento de platino del electrodo, de su polarización y del tiempo de formación de las capas. No obstante, esta representación es válida en el caso de disoluciones diluidas; cuando aumenta la concentración, es necesario considerar otros elementos, como la electrolisis en la superficie de contacto entre el metal y la disolución y las capacitancias de la célula y los cables. El primer caso implica la aparición de una resistencia adicional, R_5 , en paralelo con la capacitancia C_3 de la doble capa iónica. El segundo factor puede ser considerado como una capacitancia, C_5 , en paralelo con el resto de los componentes. No obstante, ni R_5 ni C_5 son factores determinantes en el comportamiento del circuito, aunque deben ser tenidos en cuenta en medidas de alta precisión. R_5 es, normalmente, del orden de $0.1 - 1 \Omega$, por lo que la resistencia del sistema es prácticamente igual a R_3 . De forma análoga, C_5 no suele ser superior a $10 - 100$ pF, unas $10^3 - 10^4$ veces inferior a C_3 .

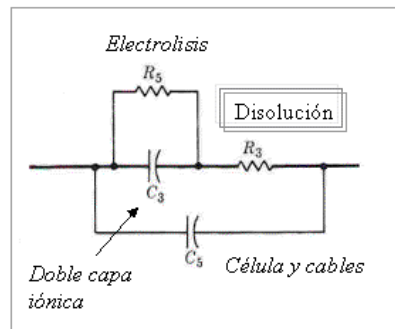


Figura 2.17. Esquema de una célula de conductividad como circuito de corriente alterna. R_3 , C_3 , resistencia y capacitancia de la disolución, respectivamente; R_5 , C_5 , resistencia y capacitancia, respectivamente, de elementos adicionales del sistema, como cables y célula.

El dispositivo electrónico a través del cual se ha obtenido la resistencia en paralelo, como se ha señalado anteriormente, ha sido el puente de autobalance (medidor LCR) HP 4284A. Este tipo de medidores es considerado como uno de los más precisos, además de proporcionar resultados en un amplio intervalo de frecuencias (nuestro dispositivo, 10 Hz a 1 MHz) y de impedancias ($0.001 \Omega - 10^2 M\Omega$), superiores a los alcanzados mediante otras técnicas, como los métodos I-V o la técnica de reflexión de los analizadores de red [29]. El medidor LCR concilia los principios del puente de Schering con dispositivos electrónicos que permiten la autocorrección o equilibrado de forma automática, lo que supone una mejora respecto a los puentes más antiguos, en los que las dimensiones geométricas de los condensadores patrones se modulaban a través de la distancia entre placas.

Un esquema simplificado de sus componentes esenciales se muestra en la Figura 2.18. La muestra está conectada en el circuito entre los terminales H y L, en uno de los brazos del puente. El generador de señal suministra una señal eléctrica al circuito, V_1^* , de frecuencia definida, la cual se aplica a la muestra, cuya impedancia es Z_x^* . Cuando el puente está desequilibrado, por el convertidor intensidad-voltaje (I-V) circula una corriente I_2^* . Esta corriente es reintegrada al circuito a través de la resistencia variable R_2 , con el fin de cancelar la corriente que pasa a través del terminal L y llega al convertidor. Conseguida la cancelación, el convertidor intensidad - voltaje es capaz de proporcionar el voltaje V_2^* que equilibra la impedancia de la muestra y la de la resistencia variable R_2 . La impedancia de la muestra, Z_x^* , se obtiene aplicando la expresión (2.37). Este proceso se realiza de manera automática en todo el intervalo de frecuencias.

$$Z_x^2 = \frac{V_1^*}{I_2^*} = \frac{V_1^* R_2}{V_2^*} \quad (2.37)$$

Los detectores del voltaje de salida del generador de señal y del convertidor I-V cuando el puente está equilibrado, son detectores vectoriales, por lo que pueden separar las componentes en fase y fuera de fase de las señales sinusoidales. De esta manera, es posible obtener la parte real e imaginaria de la impedancia de la muestra [29,30]. En el caso de las medidas realizadas en el presente trabajo, se obtuvo la parte real de la impedancia con un análisis de circuito en paralelo (R_p).

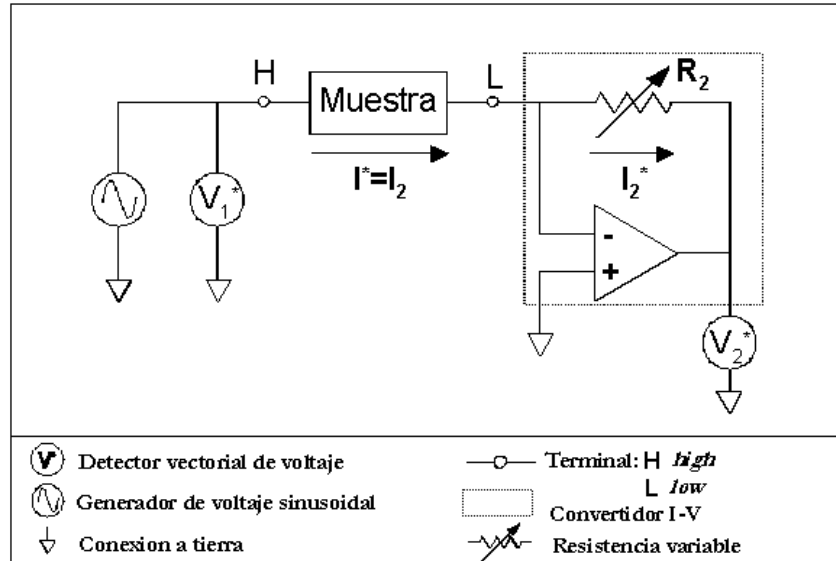


Figura 2.18. Esquema de conexiones de un puente de autobalance.

CIRCUITO EXPERIMENTAL

En la Figura 2.19 se muestra el circuito eléctrico que integra el puente de autobalance y la célula de conductividad. Como puede observarse, las conexiones que se establecen entre ambos dispositivos obedecen a una configuración de cuatro terminales. La conexión tiene lugar mediante un cable coaxial comercial especialmente diseñado para resistir altas temperaturas. Gracias a esta configuración de terminales y a la naturaleza del cable, es posible separar las rutas de las señales del voltaje aplicado y de la corriente generada, asegurando una interferencia mínima de la impedancia inductiva de los cables.

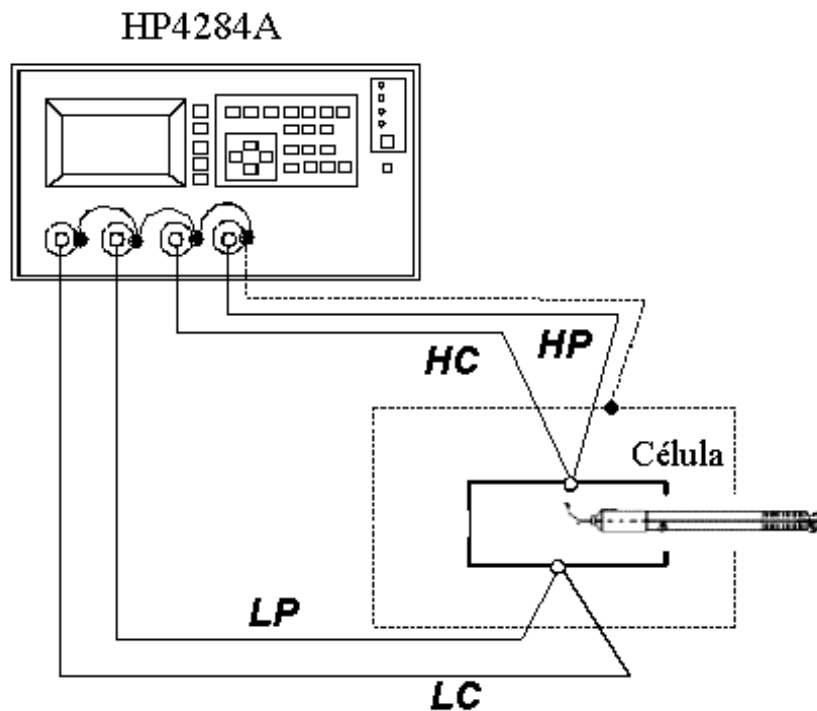


Figura 2.19. Circuito experimental. Puente de autobalance y célula de conductividad.

En la Figura 2.20 se detalla la conexión entre el puente de autobalance y la célula. A un electrodo se conectan los terminales H, corriente y voltaje, mientras que al otro se conectan los L, corriente y voltaje. En todos los casos, las conexiones se efectúan mediante cables coaxiales (HP16452-61601, Hewlet Packard), cuyos conductores internos están en contacto con cada electrodo, y los externos se conectan entre sí, proporcionando de esta forma una trayectoria de retorno a la señal de corriente, que es la más sensible a interferencias cuando se miden valores altos de impedancia. Dado que es la misma corriente la que circula por el conductor interno y externo de los cables, el efecto magnético provocado por la inductancia mutua de los mismos se cancela. Los cables empleados tienen un metro de longitud, medida adecuada para la configuración de cuatro terminales cuando las frecuencias de medida son inferiores a 15 MHz.

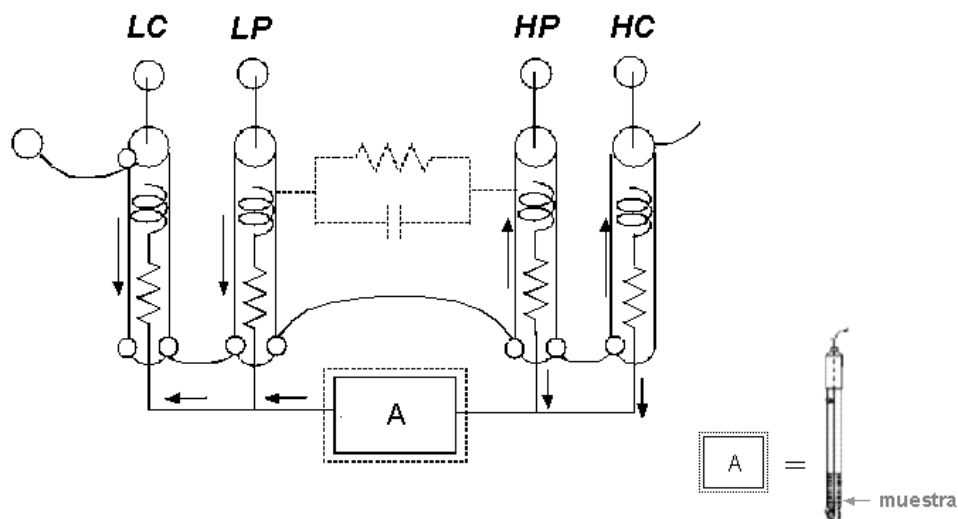


Figura 2.20. Configuración de cuatro terminales. Se indican las trayectorias de corriente y voltaje.

OBTENCIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD

A frecuencia constante, la conductividad (κ) y la resistencia (R) están relacionadas por

$$\kappa = \frac{c}{R} \quad (2.38)$$

siendo c la constante de la célula (ver Figura 2.16), por lo que para determinar la conductividad de las muestras es necesario determinar previamente c , para lo cual se han empleado dos disoluciones de cloruro potásico de conductividad conocida (disolución patrón 0.1 M, SIGMA - ALDRICH; disolución 1 M, KCl de MERCK, previamente secado a vacío), obteniéndose una constante de célula $c = (0.8070 \pm 0.0001) \text{ cm}^{-1}$ a partir de las medidas realizadas a 1 kHz. La necesidad de emplear una disolución de tan alto contenido en sal viene impuesta por la alta concentración en electrolito de las muestras empleadas en el presente trabajo (S3, [NaBr]=1.5 M; S4, [NaBr]=1.63 M.; S5, [NaBr]=1.75 M). En el presente estudio se han realizado medidas de conductividad en el intervalo 1 kHz - 1 MHz para cada una de las mezclas críticas.

Con anterioridad a su uso en las medidas, la célula permaneció durante 2 h en etanol, y posteriormente en agua Milli-Q, tras lo cual se procedió al calibrado a 25°C y 1 kHz, por ser ésta la frecuencia de los datos bibliográficos [31]. Para la obtención de la medida de la resistencia en paralelo (R_p), se hizo previamente la corrección en corto y abierto en el puente de autobalance.

Durante el procedimiento de medida, la muestra estuvo permanentemente agitada. Asimismo, los orificios de ventilación de la célula permanecieron sumergidos y los electrodos estuvieron separados de las paredes y fondo del depósito de medida aprox. 0.5 cm. Para la medida de cada valor de resistencia, se estableció un período de demora de 30 minutos, con objeto de lograr una adecuada estabilidad térmica de la muestra.

¿Cuál es la dependencia de la conductividad con la temperatura cuando el sistema sufre una transición de fase crítica? La conductividad eléctrica es una propiedad de transporte que presenta un comportamiento anómalo en las proximidades del punto crítico. La primera descripción de dicho comportamiento en términos de exponentes críticos fue realizada por Mistura [32]. Desde entonces se han realizado numerosos estudios experimentales en mezclas críticas no acuosas, así como en disoluciones que contienen iones [33-44]. Estos estudios permiten describir el comportamiento crítico mediante un desarrollo de tipo Wegner cuyo comportamiento asintótico es

$$\kappa \sim \varepsilon^{\vartheta} \quad (2.39)$$

Se han encontrado diversos valores para el exponente crítico ϑ [33-44]. En algunos sistemas $\vartheta = 2\beta$ ($\beta = 0.325$), lo que es compatible con un mecanismo de conducción de tipo percolación para el transporte de iones [33,34,39]. En otros estudios, $\vartheta = (1-\alpha)$ con $\alpha = 0.11$, lo que es indicativo de un mecanismo de tipo salto (*hopping*) para los protones existentes en el medio [36], o a conducción ligada a fluctuaciones de corto alcance [40]. Por último un valor $\vartheta = \nu$ con $\nu = 0.630$ ha sido descrito para casos en los que el mecanismo de conducción es la dispersión de las impurezas iónicas por las fluctuaciones de concentración [41].

En un trabajo reciente, Oleinikova y Bonetti han estudiado mezclas iónicas no acuosas en las proximidades del punto crítico líquido-líquido [44]. Sus resultados ponen de manifiesto que, incluso cuando se tienen datos de muy alta precisión, el valor de ϑ es altamente dependiente de que se describa adecuadamente la contribución regular (es decir, κ para $|T-T_c| \gg 0$) y de que se disponga de datos tanto en la proximidad de T_c como a temperaturas más alejadas. Así, cuando sólo se ajustan datos para ε muy pequeños, se llega a $\vartheta \approx 2\beta$, mientras que cuando se describe todo el conjunto de datos se obtiene $\vartheta \approx (1-\alpha)$. Este problema es bastante frecuente cuando la propiedad estudiada presenta una anomalía crítica débil, y ya ha sido

encontrado en esta memoria al ajustar los datos de viscosidad (ver Capítulo 3, *Viscosidad*). Además, en las medidas eléctricas surge un problema adicional que está relacionado con la dispersión de Maxwell-Wagner [42]. Este fenómeno domina las medidas de permitividad dieléctrica a bajas frecuencias, mientras que en el caso de la conductividad domina el comportamiento a alta frecuencia [43]. Debe resaltarse que, a pesar de esta observación, sólo los experimentos a alta frecuencia fueron analizados en el trabajo de Oleinikova y Bonetti [44].

El comportamiento crítico de la conductividad [44] (κ) puede describirse por

$$\kappa = \kappa_{reg}(\varepsilon) + \Delta\kappa_c + B_{crit}\varepsilon + \kappa_0\varepsilon^g \quad (2.40)$$

donde $\kappa_{reg}(\varepsilon)$ es la contribución no crítica a la conductividad, $\Delta\kappa_c$ es el valor finito de la contribución crítica, B_{crit} es la amplitud del término lineal inducido por las fluctuaciones críticas, κ_0 es la amplitud crítica. Para la contribución no crítica, se ha empleado, entre otras, la ecuación de Volger - Fulcher - Tammann (VFT),

$$\kappa_{reg}(\varepsilon) = A \exp \left[\frac{-B}{T - T_0} \right] \quad (2.41)$$

siendo A, B y T_0 parámetros ajustables, tal y como se detallará en el Capítulo 4, *Conductividad*.

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La técnica de RMN

Los primeros espectrómetros de RMN estaban basados en el método denominado de onda continua; los métodos actuales están basados en **técnicas de pulsos**, que utilizan la transformada de Fourier para obtener el espectro de una señal que varía con el tiempo. El momento angular tiene una componente en el eje Z, m_I . El Principio de Incertidumbre no permite la determinación de las componentes X e Y, aunque sí sabemos que el vector se encuentra en algún lugar de un cono alrededor del eje Z. En ausencia de un campo magnético, la población de los niveles α y β es la misma, y sus vectores presentan ángulos aleatorios en los conos. La magnetización de la muestra, entendida como la resultante de todos los momentos magnéticos, es nula.

En las técnicas de pulsos, el campo magnético aplicado (B) consta de dos componentes (ver Figura 2.21): un campo estático intenso (B_0) generado por el imán y dirigido en la dirección del eje Z, y un campo débil ($B_1(t)$) producido por la bobina de transmisión y que rota en el plano XY con una frecuencia correspondiente a la región de las radiofrecuencias. La suma vectorial de ambas componentes da lugar al campo magnético total, $B(t)$, dependiente del tiempo (t).

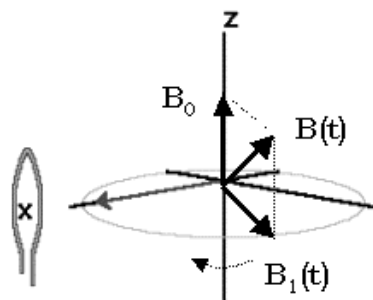


Figura 2.21. Componentes del campo magnético aplicado la técnica de pulsos.

Dos cambios se producen en presencia de un campo magnético estático. En primer lugar, la energía de las dos orientaciones cambia, de forma que los espines α tienen una energía menor que los β (si $g_N > 0$), siendo la separación entre niveles dependiente de la magnitud del campo aplicado, de forma que a mayor campo, mayor frecuencia de Larmor y movimiento de precesión más rápido. En segundo lugar, las poblaciones de los dos estados cambian, de forma

que $n_\alpha > n_\beta$. Esta diferencia implica que hay una magnetización no nula en la dirección Z, con un módulo proporcional a la diferencia de población.

El campo de radiofrecuencia, $B_1(t)$, interacciona con el momento nuclear magnético. Si la frecuencia de oscilación de este campo es igual a la frecuencia de Larmor (equivalente a aplicar una frecuencia igual a la frecuencia de Larmor en un experimento tradicional), los núcleos experimentarán un campo estático debido a que la rotación del mismo sigue el movimiento de precesión de los espines. Bajo la influencia de este campo, la magnetización comienza asimismo un movimiento de precesión a una velocidad proporcional a B_1 . Si se aplica B_1 como un pulso de una duración determinada, entonces la magnetización precesa en el plano XY (pulso de 90°). El pulso de 90° iguala las poblaciones de los dos estados (α y β) (la componente Z de la magnetización, $M_z=0$); sin embargo, existe una magnetización neta en el plano XY, cuya orientación dependerá de la del campo de radiofrecuencia (B_1), lo que implica que las orientaciones de los espines individuales en el plano XY dejan de ser aleatorias, apareciendo una dirección preferente. Puesto que los núcleos pueden intercambiar energía con el exterior, el movimiento de precesión evoluciona hasta que la magnetización recobra la situación de equilibrio, previa a la aplicación del pulso ($M = M_z$ y $M_{xy}=0$). La evolución de la componente Z (M_z) hasta alcanzar el valor de equilibrio, establecido por la distribución de Boltzmann, viene controlada por la relajación espín-red; es un proceso exponencial con velocidad de relajación $1/T_1$. La desaparición de la magnetización en el plano XY se produce como consecuencia de la relajación espín-espín, decayendo exponencialmente a cero, con una velocidad de relajación $1/T_2$.

La rotación de la magnetización en el plano XY (M_{xy}) induce una señal en la bobina, que puede ser amplificada y analizada (Figura 2.22a). Con el paso del tiempo, debido a que los espines individuales precesan a velocidades ligeramente distintas, la magnetización muestra un decaimiento exponencial (Fig. 2.22b), definido por

$$M_{xy}(t) = M_0 \cos(2\pi\nu_L t) e^{-t/T_2} \quad (2.42)$$

siendo M_0 la magnetización de equilibrio. No es necesario conocer previamente la magnitud exacta de ν_L ; en la práctica, el pulso está formado por una banda de frecuencias, la detección de la señal supone que ν_L está presente en dicho paquete. La señal resultante se denomina

decaimiento temporal libre (FID) [45]), y contiene toda la información de los núcleos estudiados: desplazamientos químicos, amplitudes, acoplamientos y velocidades de relajación. El **espectro RMN**, $I(\omega)$, de la muestra se obtiene mediante una transformada de Fourier tiempo – frecuencia de la señal FID (Fig. 2.22c)

$$I(\omega) = \int_0^{\infty} M_{xy}(t) \cos(\omega t) dt \quad (2.43)$$

siendo M_{xy} la componente de la magnetización en el plano XY y ω la frecuencia ($\omega = \nu/2\pi$).

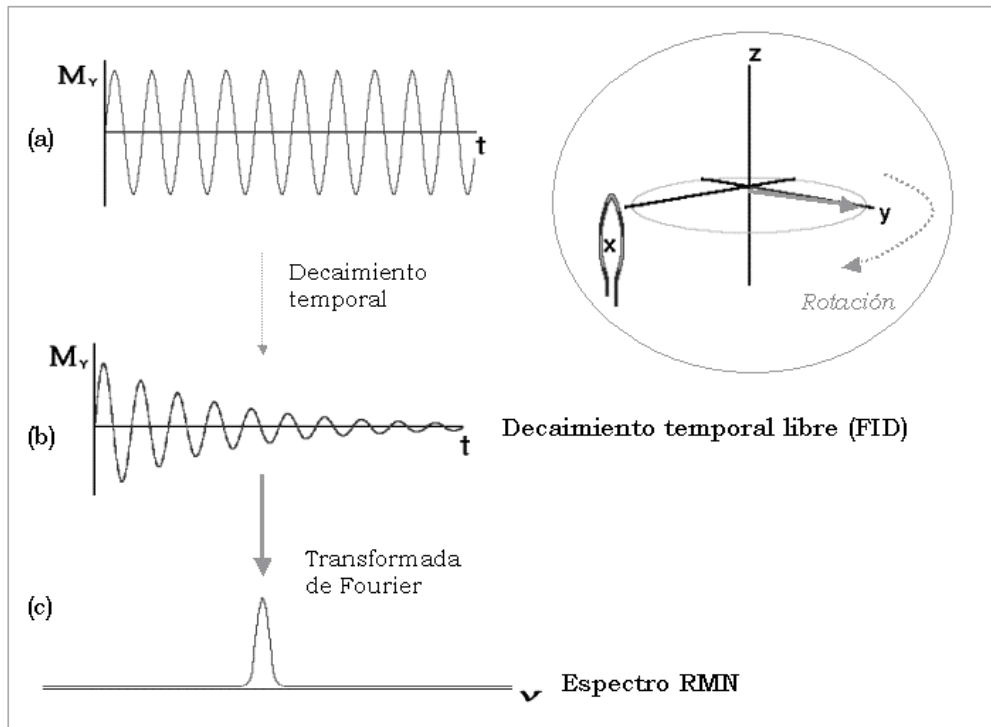


Figura 2.22. Ejemplo de obtención de la señal FID. B, campo magnético aplicado; M, magnetización.

¿Cómo se produce la señal FID? Dentro de las técnicas de pulsos, pueden citarse, entre otros, tres métodos: la secuencia pulso 90° -FID, el espín-eco y la recuperación de la inversión. En el presente trabajo se ha empleado la **secuencia espín-eco**. El inicio de la secuencia implica la aplicación de un pulso de 90° en la dirección X. Este pulso rota la magnetización hasta llevarla al plano XY. Debido a que el campo magnético experimentado por los núcleos depende de su posición en la molécula, cada uno de ellos tendrá un movimiento con una frecuencia de

precesión ligeramente distinta, por lo que en el tiempo de demora (τ) los distintos núcleos darán lugar a magnetizaciones que irán cubriendo el plano XY, reduciéndose la magnetización transversal (M_{xy}) progresivamente (Figura 2.23a)

Un pulso posterior de 180° (Fig. 2.23b) rota las distintas magnetizaciones simétricamente en el plano XY y el siguiente tiempo de demora τ , si es igual al anterior, devuelve la magnetización a una única dirección. La señal en el detector, que decae rápidamente tras el pulso de 90° (Fig. 2.23c), reaparece nuevamente tras el pulso de 180° (eco, Fig. 2.23d), para volver a decaer a partir de un tiempo 2τ . Es importante destacar que la señal eco es independiente de los campos magnéticos locales que permanezcan constantes durante los dos tiempos τ .

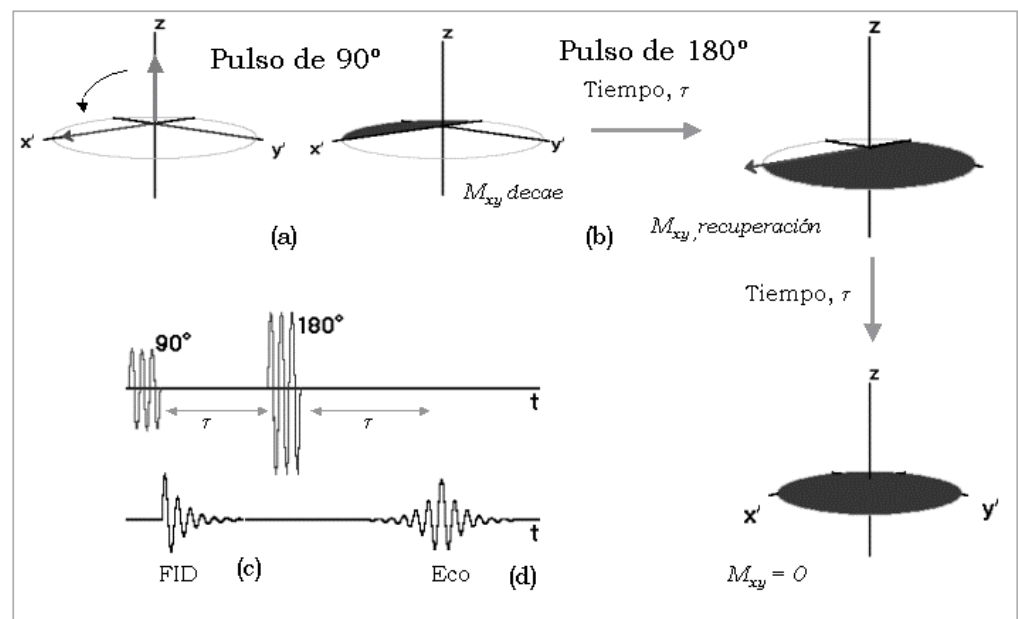


Figura 2.23. Secuencia de pulsos espín – eco.

Se describe a continuación la aplicación de la secuencia espín-eco para la determinación de los coeficientes de autodifusión. En este sentido, es importante resaltar que mediante esta técnica se va a obtener el coeficiente de *autodifusión* (D_s), a diferencia de los datos obtenidos por dispersión de luz, que proporcionan el coeficiente de difusión *colectiva*.

Determinación de los coeficientes de autodifusión utilizando la técnica de Resonancia Magnética Nuclear con gradientes de campo pulsados (PFGNMR).

En un experimento tradicional *espín - eco* de RMN la interpretación del eco se basa en la suposición de que todos los núcleos experimentan la misma frecuencia de Larmor durante las sucesivas pérdidas y ganancias de fase (aumentos y descensos de la magnetización) en el ciclo. Puesto que en una molécula la posición del núcleo en el entorno molecular determina el campo magnético que experimenta en función del gradiente aplicado, esta condición implica que los núcleos no se mueven en la dirección del gradiente. Obviamente, en estado líquido esta condición no se cumplirá, puesto que los núcleos se trasladan con la molécula de la que forman parte, hecho ya puesto de manifiesto en el trabajo original de Hahn en 1950 [46]; la conocida secuencia de múltiples ecos de Carr y Purcell [47] fue propuesta, precisamente, para minimizar dichos efectos. Esta secuencia consiste en la aplicación de una serie de pulsos de 180° , tras el inicial de 90° , de forma que tendríamos $[90^\circ] - [\Delta - 180^\circ - \Delta - \text{eco}] - [\Delta - 180^\circ - \Delta - \text{eco}] - [\Delta - 180^\circ - \Delta - \text{eco}] - [\dots]$.

Lo que inicialmente comenzó siendo un problema de resolución en los experimentos de *espín - eco* es hoy en día un procedimiento habitual para la determinación de coeficientes de autodifusión en líquidos y disoluciones. Si imaginamos la difusión al azar de una molécula como una sucesión discreta de saltos y nos centramos en la dirección del gradiente de campo magnético, la molécula tendrá igual probabilidad de moverse en la dirección positiva o negativa del gradiente, de tal forma que tras un tiempo, $t = n \cdot \tau_s$, en el que la molécula haya realizado n saltos, con un intervalo de tiempo medio entre saltos de τ_s , la distancia recorrida será

$$z(n\tau_s) = \sum_{i=1}^n \xi a_i \quad (2.44)$$

donde ξ es el desplazamiento cuadrático medio de la molécula en una dimensión, la dirección (z) del gradiente, y a_i toma aleatoriamente valores ± 1 . z representa el desplazamiento de las moléculas desde sus posiciones iniciales. De esta manera,

$$\overline{z^2(n\tau_s)} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \xi^2 \overline{a_i a_j} \quad (2.45)$$

donde la línea horizontal indica un promedio colectivo. Puesto que a_i adopta al azar valores ± 1 , $\overline{a_i a_j} = 0$, a menos que $i = j$, por lo que todos los términos cruzados se anulan, de forma que

$$\overline{z^2(n\tau_s)} = \sum_{i=1}^n \xi^2 \overline{a_i^2} = \xi^2 \sum_{i=1}^n 1 = n\xi^2 \quad (2.46)$$

y definiendo el coeficiente de autodifusión (D_s) como

$$D_s = \frac{\xi^2}{2\tau_s} \quad (2.47)$$

se obtiene

$$\overline{Z^2(t)} = 2D_s t \quad (2.48)$$

que en tres dimensiones adopta la forma

$$\overline{R^2(t)} = 6D_s t \quad (2.49)$$

Para el cálculo de la influencia de este movimiento en la coherencia de la magnetización transversal, cuando un gradiente de campo magnético está presente, utilizaremos la aproximación originalmente utilizada por Carr y Purcell en su trabajo clásico de ecos de espín. El único movimiento que nos interesa es aquel que se produce a lo largo del eje en el que se encuentra el gradiente de campo, z , y por conveniencia consideraremos la influencia de la difusión en la magnetización de los espines, situados inicialmente en $z=0$. La frecuencia local de Larmor en cada caso será

$$\omega(n\tau_s) = \gamma B_0 + \gamma G \sum_{i=1}^n \xi a_i \quad (2.50)$$

y el ángulo de fase acumulado después de un tiempo $\tau = n \cdot \tau_s$ es

$$\phi(t) = \gamma B_0 n\tau_s + \sum_{m=1}^n \gamma G \tau_s \sum_{i=1}^m \xi a_i \quad (2.51)$$

El primer término en la Ecuación (2.51) expresa el valor constante de precesión de Larmor promedio, mientras que el segundo incluye las desviaciones de fase, y puesto que este término variará aleatoriamente, es el causante del desfase. De esta forma,

$$\Delta\phi(t) = \gamma G \tau_s \xi \sum_{i=1}^n (n+1-i) a_i \quad (2.52)$$

Esta ecuación se puede visualizar en la Figura 2.24, donde cada columna en el triángulo indica los valores sucesivos aleatorios que toma a_i desde $t = 0$ a $m\tau_s$ y la suma horizontal de los elementos corresponde al desfase en un tiempo τ_s , mientras que el espín se encuentra en una

determinada posición. El desfase total acumulado en un tiempo t viene dado por el área del triángulo multiplicada por $\gamma G_{\tau_S}^{\mathcal{E}}$. En la Figura 2.25 puede observarse la evolución del desfase tras la aplicación de un pulso de 180° .

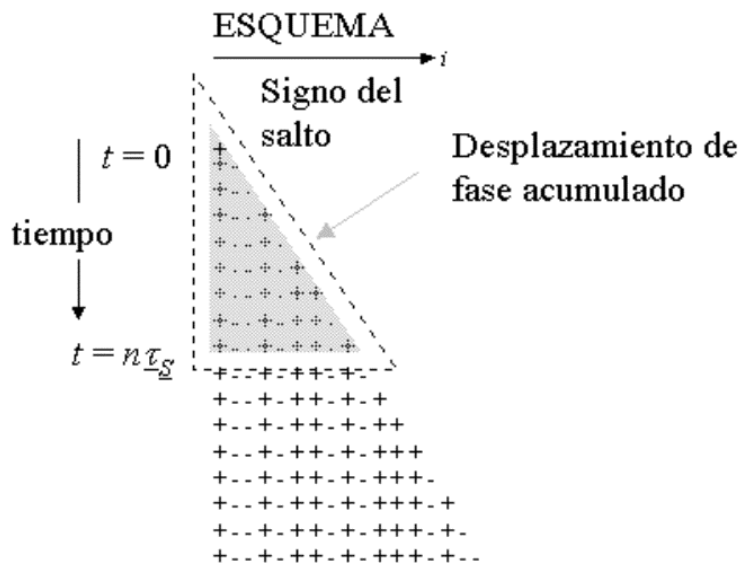


Figura 2.24. Desplazamiento de fase de la magnetización transversal cuando está presente un gradiente de campo, tras la aplicación de un pulso de 90° .

La magnitud que necesitamos calcular es $\overline{\exp(i\Delta\phi)}$, que corresponde al coeficiente que modula la fase del promedio colectivo de la magnetización transversal, como consecuencia del movimiento difusional en presencia de un gradiente. $\Delta\phi(\mathbf{t})$ varía aleatoriamente en el colectivo y supondremos que su distribución, $P(\Delta\phi)$, obedece una distribución Gaussiana, como consecuencia del Teorema del Límite Central [48]

$$\overline{\exp(i\Delta\phi)} = \int_{-\infty}^{\infty} P(\Delta\phi) \exp(i\Delta\phi) d(\Delta\phi) \quad (2.53)$$

$$P(\Delta\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta\phi^2}} \exp\left(\frac{-\Delta\phi^2}{2\Delta\phi^2}\right)$$

Por tanto,

$$\overline{\exp(i\Delta\phi)} = \exp(-\frac{\overline{\Delta\phi^2}}{2}) \quad (2.54)$$

Este coeficiente representa una simple atenuación de la magnetización y, por tanto, de la señal a un tiempo t . Para evaluar $\overline{\Delta\phi^2}$ tomamos el cuadrado de la Ecuación (2.52) y el promedio colectivo,

$$\overline{\Delta\phi^2} = \gamma^2 G^2 \tau_s^2 \zeta^2 \sum_{i=1}^n (n+1-i)^2 = \gamma^2 G^2 \tau_s^2 \zeta^2 \sum_{j=1}^n j^2 \quad (2.55)$$

y si consideramos que n es grande,

$$\overline{\Delta\phi^2} = \frac{1}{3} \gamma^2 G^2 \tau_s^2 \zeta^2 n^3 \quad (2.56)$$

Sustituyendo en la Ecuación (2.47) encontramos que la atenuación de la señal debido a la autodifusión viene dada por

$$\overline{\exp(i\Delta\phi)} = \exp\left(-\frac{1}{3} \gamma^2 G^2 D_s t^3\right) \quad (2.57)$$

La dependencia con t^3 es característica de autodifusión en presencia de un gradiente estacionario. Si consideramos el desfase que se mantiene en el momento de formación de un eco en un tiempo $2t$, la ecuación se transforma en

$$\overline{\exp(i\Delta\phi)} = \exp\left(-\frac{2}{3} \gamma^2 G^2 D_s t^3\right) = \exp\left(-\frac{1}{12} \gamma^2 G^2 D_s (2t)^3\right) \quad (2.58)$$

La ecuación anterior puede ser fácilmente generalizada para el caso de una secuencia Carr-Purcell de eco múltiple. Así, para m ecos, el coeficiente de atenuación se transforma en

$$\overline{\exp(i\Delta\phi)} = \exp\left(-\frac{2m}{3} \gamma^2 G^2 D_s t^3\right) = \exp\left(-\frac{2}{3} \gamma^2 G^2 D_s t^2 (mt)\right) \quad (2.59)$$

La atenuación del espín-eco, que aparece como consecuencia del desfase difusivo bajo la influencia de un gradiente estacionario, ha sido utilizada para obtener coeficientes de autodifusión de líquidos con precisiones cercanas al 0.1%. Sin embargo, este método no es adecuado cuando el movimiento molecular es lento, puesto que el gradiente estacionario difumina las frecuencias de Larmor en todo momento y, en particular, durante el periodo en que se aplica el pulso de radiofrecuencia (r.f.), así como el periodo de detección de la señal. En la práctica esto limita el gradiente máximo que puede ser aplicado dependiendo del ancho de banda del transmisor y el receptor.

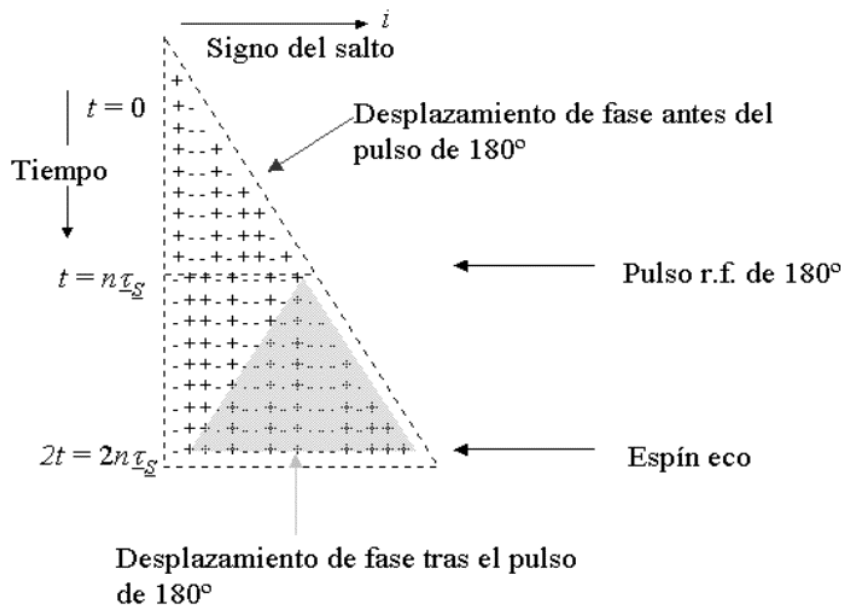


Figura 2.25. Desplazamiento de fase de la magnetización transversal cuando está presente un gradiente de campo, tras la aplicación de un pulso de 180° .

En 1963 McCall, Douglas y Aderson [49] sugirieron que el gradiente podía ser aplicado en forma de sendos pulsos rectangulares insertados, respectivamente, entre el desfase y la recuperación de fase de la secuencia de eco, de tal forma que no existiera gradiente durante la transmisión del pulso de r.f. y la detección. La secuencia, denominada espín-eco con gradiente pulsado (PGSE), fue inicialmente utilizada por Stejskal y Tanner [50] en 1965 y su esquema es el que se muestra en la Figura 2.26. δ es la duración del pulso y Δ la separación entre ellos, siendo g la magnitud del gradiente. Siguiendo el argumento anterior, el desfase asociado con las zonas sin sombra se cancelan y el desfase neto se obtiene sumando las dos regiones triangulares no correlacionadas, cada una con desfase cuadrático medio $1/3 \gamma^2 g^2 \tau_s^2 \xi^2 n^3$ junto con una región rectangular no correlacionada con desfase cuadrático medio $1/3 \gamma^2 g^2 \tau_s^2 \xi^2 n^2 (p - n)$. El desfase cuadrático medio neto es, por tanto,

$$\overline{\Delta\phi^2} = \gamma^2 g^2 \tau_s^2 \xi^2 n^2 \left(p - n + \frac{2}{3} n \right) = 2\gamma^2 g^2 \delta^2 D_s \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \quad (2.60)$$

y utilizando la Ecuación (2.54) obtenemos la ecuación de Stejskal-Tanner para la atenuación de la amplitud del eco, que relaciona la razón entre la amplitud del eco con gradiente g , $S(g)$ y la correspondiente a gradiente cero, $S(0)$, con el coeficiente de autodifusión.

$$S(g)/S(0) = \exp \left[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D_s \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right] \quad (2.61)$$

El exponente de la ecuación de Stejskal-Tanner es proporcional al desplazamiento cuadrático medio de las moléculas realizado durante un tiempo efectivo $(\Delta - \delta/3)$. La atenuación del eco es consecuencia de la naturaleza incoherente de los cambios de fase del conjunto de núcleos.

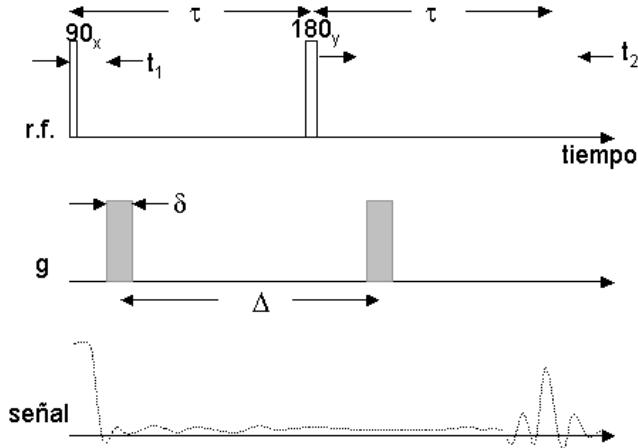


Figura 2.26. Esquema de la secuencia espín – eco con gradiente pulsado (PGSE) utilizada por Stejskal y Tañer (1965). r.f., radiofrecuencia; δ , duración del pulso; Δ , separación entre pulsos; g , magnitud del gradiente.

Si se emplean pulsos sinusoidales [51] en lugar de los pulsos cuadrados (Figura 2.26), la atenuación adopta la siguiente forma

$$S(g)/S(0) = \exp \left[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D_s \left[\cos^2(N\pi/2)3\delta + \sin^2(N\pi/2)(4\Delta - \delta) \right] / (N\pi)^2 \right] \quad (2.62)$$

donde $2N$ es el número de oscilaciones completas del gradiente de pulso. Cuando $N = 1$, la atenuación se simplifica, adoptando la forma

$$S(g)/S(0) = \exp \left[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D_s (4\Delta - \delta) / \pi^2 \right] \quad (2.63)$$

Además de la secuencia PFGSE, pueden emplearse dos secuencias alternativas. La primera esta basada en la utilización de un retardo longitudinal (t_e) de las corrientes *Eddy* [52], secuencia denominada LED (ver Figura 2.27). Estas corrientes aparecen como consecuencia de la inducción producida en las partes metálicas del imán y la sonda, al utilizar gradientes de campo intensos. La secuencia LED disminuye la distorsión de la señal, proporcionando un

periodo de “descanso” o retardo, de tal forma que las corrientes inducidas se disipan antes de la adquisición de la señal

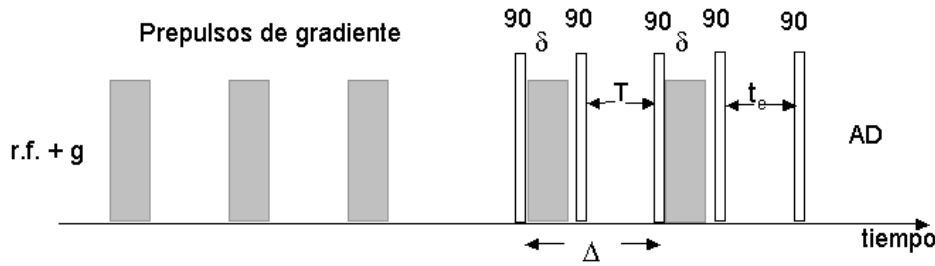


Figura 2.27. Secuencia LED.

La segunda consiste en una mejora de esta última, en la que se sustituye cada pulso de gradiente por un par de pulsos de gradiente iguales pero con polaridades opuestas y separados por un pulso r.f. de 180° . Este tipo de secuencias con gradientes alternados fue introducida inicialmente por Karlicek y Lowe [53] para minimizar los efectos de gradientes de fondo residuales, como consecuencia de que la dispersión por gradientes estáticos puede ser refocalizada por un pulso r.f. de 180° . La secuencia, denominada BPP-LED (ver Figura 2.28), cuando se utilizan pulsos cuadrados da lugar a la siguiente expresión para la atenuación

$$S(g)/S(0) = \exp\left[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D_s (\Delta - \delta/3 - \tau/2)\right] \quad (2.64)$$

mientras que con pulsos sinusoidales, como los utilizados en este trabajo, la expresión de la atenuación es la siguiente

$$S(g)/S(0) = \exp\left[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D_s (4\Delta - \delta - \tau/2)/\pi^2\right] \quad (2.65)$$

Las ventajas fundamentales de esta secuencia son la práctica desaparición de la distorsión creada por las corrientes *Eddy* que tienden a cancelarse con los pulsos de polaridad opuesta, la no utilización de prepulsos de gradiente, evitando el calentamiento de la muestra y, por tanto, permitiendo un mejor control de la temperatura. Por último, mejora la resolución, con una reducción del tiempo de espera, t_e , que permite estudiar muestras con tiempos de relajación T_1 menores.

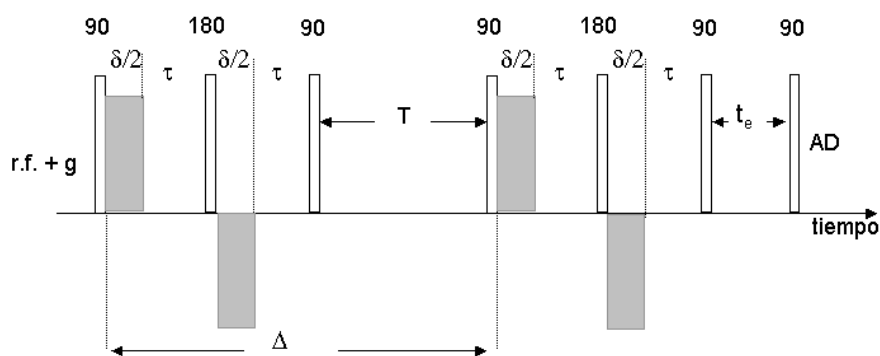


Figura 2.28. Secuencia BPP-LED.

PREPARACIÓN de MUESTRAS y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

En el caso de las medidas de resonancia magnética nuclear (RMN), el procedimiento de preparación de muestras sigue la metodología indicada al respecto para las muestras empleadas en dispersión de luz, con las siguientes precisiones. Los tubos de RMN (Aldrich, Estados Unidos) utilizados tiene un diámetro de 5 mm, empleándose un volumen aproximado de muestra de 0.8 cm^3 y fueron previamente limpiados con agua milliQ y acetona, y secados con un flujo de nitrógeno filtrado. El agua fue sustituida por agua deuterada (D_2O , Aldrich, Estados Unidos).

Dispositivo experimental

Un espectrómetro de resonancia magnética nuclear está formado por un imán capaz de producir un campo magnético intenso y uniforme y de fuentes apropiadas de radiación electromagnética en la región de radiofrecuencia. En la Figura 2.29 se muestra un esquema de un espectrómetro de RMN típico.

El componente esencial es el imán. De los tres tipos de imanes que pueden utilizarse, imanes permanentes, electroimanes y solenoides superconductores, estos últimos son los únicos capaces de suministrar un campo magnético muy intenso, homogéneo y estable. Para obtener conductividad, el solenoide se mantiene sumergido en un baño de He líquido, aislado térmicamente con ayuda de una baño exterior de N_2 líquido. Entre las ventajas de emplear un campo magnético muy intenso pueden citarse: la mayor sensibilidad, pues la intensidad de la señal aumenta con B ; una mayor resolución, pues el desplazamiento químico varía linealmente con B mientras que la constante de acoplamiento no depende del campo; así como la

minimización de los acoplamientos fuertes, que conducen a espectros que no son de primer orden, con la consiguiente complejidad en la interpretación (*se definen los espectros de primer orden como aquellos en los que las diferencias en los desplazamientos químicos son superiores a los acoplamientos espín – espín*).

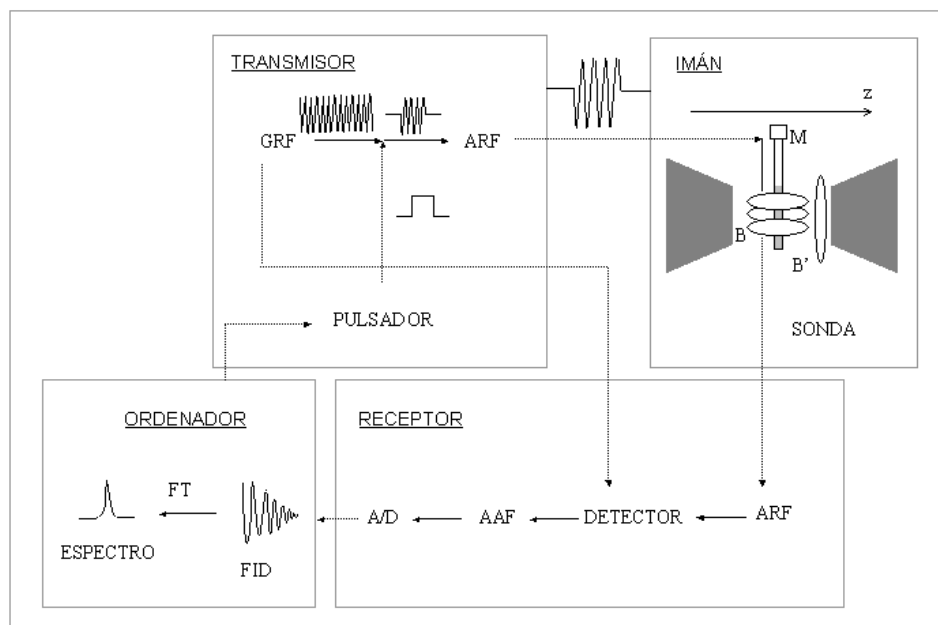


Figura 2.29. Esquema de un espectrómetro de RMN. B, bobinas de transmisión y recepción de radiofrecuencias (r.f.); B', bobinas de compensación (Shim); GRF, generador de r.f.; ARF, amplificador de r.f.; AAF, amplificador de audiofrecuencia (a.f.); FID, decaimiento temporal libre; FT, transformada de Fourier.

El campo magnético al que están sometidas las distintas zonas de la muestra no debe diferir en más de una parte por mil millones, para evitar el efecto de ensanchamiento instrumental, pues núcleos equivalentes sometidos a campos ligeramente distintos dan lugar a señales desplazadas en frecuencia que se mezclan, proporcionando una señal ensanchada. Este grado de homogeneidad se consigue, en parte, por el imán utilizado, pero es necesario emplear otros recursos, como la rotación de la muestra y las bobinas de compensación (sintonizadas para cada muestra). El campo magnético debe, además, permanecer muy estable durante todo el proceso de medida; para compensar las posibles variaciones se utiliza un núcleo de referencia, generalmente deuterio, que está constantemente sometido a una radiación correspondiente a su resonancia, ajustando el campo magnético de tal forma que la señal se mantenga estable durante la medida.

La sonda donde se introduce la muestra contiene una bobina que produce la excitación y permite la detección de la señal. La excitación se obtiene a partir de un oscilador de cristal, que genera una señal constante de radiofrecuencia, que es modulada mediante un pulsador; la duración del pulso determina el intervalo de frecuencias que se transmiten a la muestra. La señal de radiofrecuencia (MHz) producida por la muestra es detectada por la misma bobina y, una vez amplificada, se transforma en audiofrecuencias (kHz), restando la señal de excitación. Posteriormente, se convierte esta señal analógica en digital, para su análisis y transformación en el ordenador. Si las medidas se realizan bajo control de temperatura, deberán incorporarse los dispositivos indicados en la Figura 2.30 al esquema general presentado en la Figura 2.29.

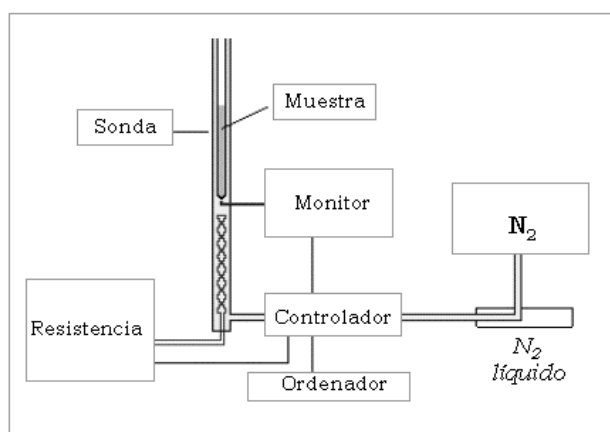


Figura 2.30. Control de temperatura en el equipo de RMN.

Las medidas de las tres muestras críticas S3, S4 y S5 han sido realizadas con el espectrómetro Bruker AVANCE AV - 500 (500 MHz), del Servicio de Resonancia Magnética Nuclear, dependiente del Centro de Espectroscopia de la Universidad Complutense de Madrid, con control de temperatura, siendo necesario realizar previamente el calibrado de la sonda, tal y como se detalla a continuación.

Calibrado de temperatura de los equipos de RMN

El calibrado de temperatura de los equipos de RMN utilizados se ha llevado a cabo utilizando metanol. la diferencia en desplazamiento químico ($\Delta\delta$) de los dos tipos de protones de la molécula de metanol tiene la siguiente dependencia con la temperatura [54,55,56]

$$T(K) = 403.0 - 29.46|\Delta\delta| - 23.832|\Delta\delta|^2 \quad (2.66)$$

En la Figura 2.31 se muestran espectros del metanol registrados a diferentes temperaturas, en el intervalo 278.15 K a 298.15 K, en el cual el protón del grupo -OH es un singlete. Como se puede observar los protones del grupo CH_3 no modifican el desplazamiento al variar la temperatura, mientras que el correspondiente al grupo -OH se desplaza a menores desplazamientos químicos al aumentar T.

En la Figura 2.32 se representan las correspondientes temperaturas corregidas, de acuerdo con la Ecuación (2.66), frente a los incrementos de desplazamiento químico experimentales y en la Figura 2.33 la recta de calibrado para el equipo Bruker AVANCE AV - 5000.

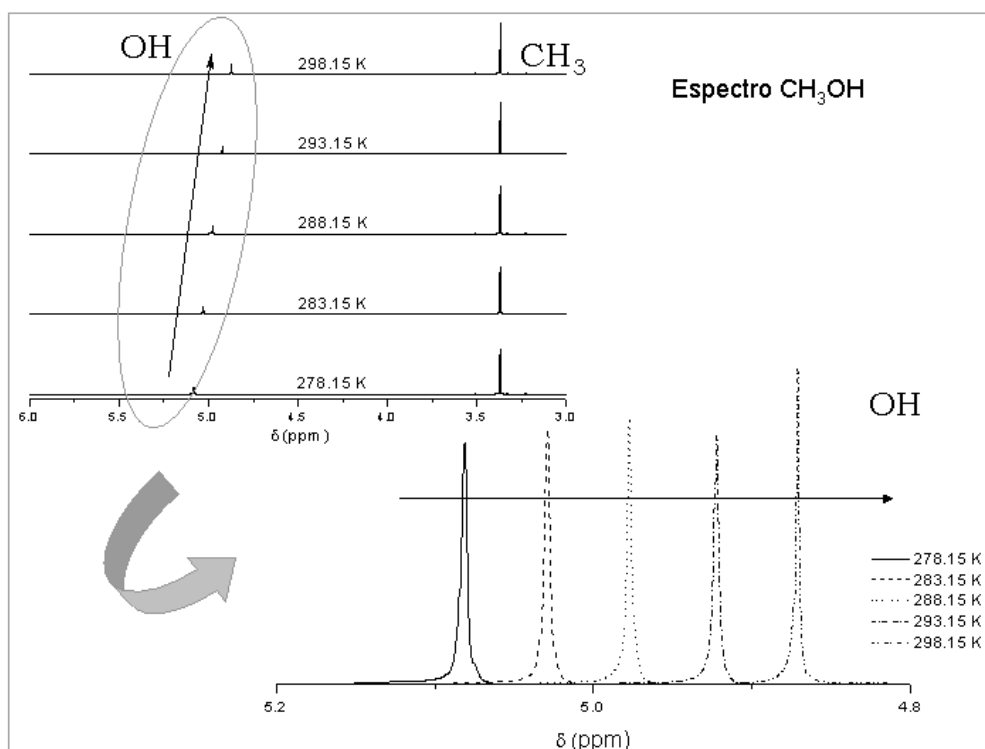


Figura 2.31. Espectro del CH_3OH .

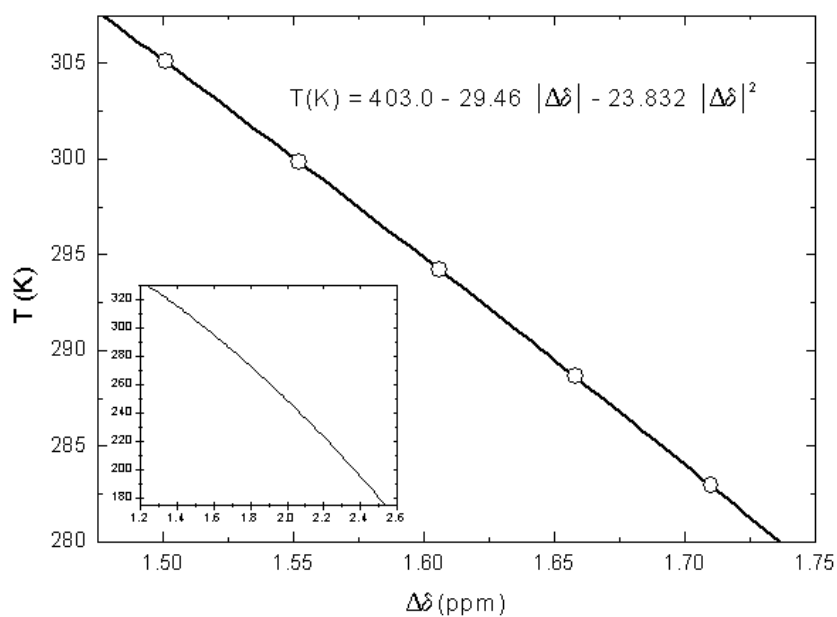


Figura 2.32. Variación de la temperatura en función del desplazamiento químico. Izquierda, variación de la temperatura con el desplazamiento químico en un intervalo mayor de temperatura.

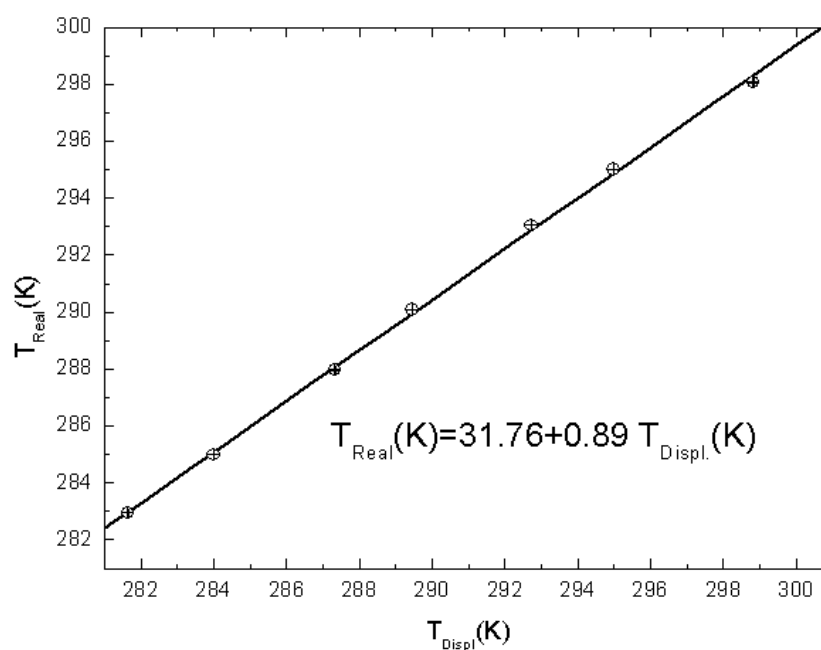


Figura 2.33. Calibrado de la sonda de temperatura empleada en las medidas experimentales. T_d corresponde a la lectura señalada por el indicador de temperatura de la sonda.

Coefficientes de difusión: colectivo (D) y autodifusión (D_s). Región crítica.

Uno de los aspectos menos conocidos de los fenómenos críticos está relacionado con el comportamiento dinámico de las propiedades de transporte en la región crítica, donde los tiempos de relajación de las fluctuaciones de concentración son elevados (*critical slowing down*). En este sentido, no se conoce cómo, o si, las fluctuaciones de la densidad local afectan a los coeficientes de difusión. Pueden distinguirse dos coeficientes de difusión: el *coeficiente de difusión colectivo*, relacionado con el transporte de materia bajo un gradiente de concentración (gradiente de potencial químico), y el *coeficiente de autodifusión*, que hace referencia al transporte de materia en condiciones de equilibrio macroscópico, siendo una propiedad específica de las moléculas individuales. La relación entre ambos puede obtenerse mediante las expresiones de Fick y Onsager, tal y como se indica a continuación.

En sistemas puros, el flujo difusivo (J_i) para la partícula i , respecto a su densidad (ρ_i) viene definido por [57]

$$\begin{aligned} J_i &= -D_{ii} \nabla \rho_{ii} \\ J_i &= -L_{ii} \nabla \mu_{ii} \end{aligned} \quad (2.67)$$

donde D_{ii} es el coeficiente de difusión colectivo (Fick) y L_{ii} es la constante de Onsager. Utilizando esta última expresión y considerando el gradiente del potencial químico (μ_i) en el eje x ,

$$J_i = -L_{ii} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_T = -L_{ii} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \rho_i} \right)_T \left(\frac{\partial \rho_{ii}}{\partial x} \right)_T \quad (2.68)$$

por lo que el coeficiente de difusión colectivo

$$D_{ii} = L_{ii} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \rho_i} \right)_T \quad (2.69)$$

El coeficiente de Onsager puede obtenerse a partir de la ecuación de Einstein [57], de manera que

$$L_{ii} = \left(\frac{\beta \rho_i}{6N_i} \right) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \left\langle \left[\sum_{k=1}^{N_i} (r_{ki}(t) - r_{ki}(0)) \right]^2 \right\rangle \quad (2.70)$$

donde $r_{ki}(t)$ es la posición de la molécula k de la especie i en el tiempo t . El coeficiente de autodifusión (D_{si}) también puede obtenerse de la ecuación de Einstein, de forma que

$$D_{si} = \left(\frac{1}{6N_i} \right) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t_i} \left\langle \left[\sum_{k=1}^{N_i} (r_{ki}(t) - r_{ki}(0)) \right]^2 \right\rangle \quad (2.71)$$

De las Ecuaciones (2.69) y (2.71) se tiene que, en general,

$$D_{si} \neq D_{ii} \quad (2.72)$$

por lo que los coeficiente de autodifusión y colectivo serán equivalentes únicamente en el límite de dilución extrema, donde las dinámica de las moléculas individuales no está correlacionada.

Es difícil llegar a una conclusión definitiva sobre el comportamiento del coeficiente de autodifusión en la región crítica. Algunos experimentos apuntan a la existencia de una anomalía en el punto crítico [58] del mismo orden que aquella observada para la conductividad térmica [59], mientras que otros consideran que no se produce tal [60,61]. Las técnicas y análisis empleados en uno y otro caso son distintas; los resultados de Duffield y Harris [58] se han obtenido mediante una célula capilar de difusión y fueron analizados aplicando la ley de Fick, mientras que los correspondientes a Etesse *et al* [61] y Krynicky *et al* [60], así como los trabajos más recientes en esta área, emplean la técnica de gradiente de pulso de resonancia magnética nuclear. Los estudios teóricos [62-66] apoyan la ausencia de anomalía, apuntando a una ligera dependencia del coeficiente de autodifusión con la temperatura.

REFERENCIAS

- 1 J. Jacob, A. Kumar, M.A. Anisimov, A.A. Povodyrev, J.V. Sengers, Phys. Rev. E **58**, 2, 2188 (1998)
- 2 A. Compostizo, C. Martín, R. G. Rubio, A. Crespo-Colín, Chem. Phys. **212**, 301 (1996)
- 3 M. A. Anisimov, *Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals*, Gordon & Beach, Philadelphia (1991)
- 4 A. Zielesny, D. Woermann, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **90**, 15, 2215 (1994)
- 5 J. C. Nieuwoudt, J. V. Sengers, J. Chem. Phys. **90**, 457 (1989)
- 6 R. Perl, R. A. Ferrell, Phys. Rev. Lett. **29**, 51 (1972)
- 7 T. Ohta, K. Kawasaki, Prog. Theor. Phys. **55**, 1384 (1976)
- 8 E. D. Siggia, B. I. Halperin, P. C. Hohenberg, Phys. Rev. B **13**, 2110 (1976)
- 9 B. I. Halperin, P. C. Hohenberg, E. D. Siggia, Phys. Rev. Lett. **32**, 1289 (1974)
- 10 R. F. Berj, M. R. Moldover, G. A. Zimmerli, Phys. Rev. Lett. **82**, 920 (1999)
- 11 R. F. Berj, M. R. Moldover, G. A. Zimmerli, Phys. Rev. E **60**, 4079 (1999)
- 12 C. S. Johnson, D. A. Gabriel, *Laser Light Scattering*, Dover (1981)
- 13 L. S. Ornstein, F. Zernike, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **17**, 793 (1914)
- 14 M. E. Fisher, Rep. Prog. Phys. **30**, 615 (1967)
- 15 A. Einstein, Ann. Phys. (Leipzig) **33**, 1275 (1910)
- 16 R. Aschauer, D. Beysens, Phys. Rev. E **47**, 1850 (1993)
- 17 C. Sinn, D. Woermann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96**, 913 (1992)
- 18 B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley (1979)
- 19 D.E. Koppel, J. Chem Phys. **57**, 4814 (1972).
- 20 S.W. Provencher, Makromol. Chem. **180**, 201 (1979).
- 21 J. Jackes, Czech. J. Phys. **38**, 1305 (1988)
- 22 J. Jackes, Czech. J. Phys. B **60**, 1781 (1995)
- 23 K. Kawasaki, Ann. Phys. (N.Y.) **61**, 1 (1970)
- 24 H. Burstyn, J. Sengers, Phys. Rev. A **25**, 448 (1982)
- 25 N. C. Ford, *Light Scattering Apparatus*, en *Dynamic Light Scattering*, editado por R. Pecora, (Plenum Press, Nueva York, 1985)
- 26 B. Chu, *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice* (Academic Press, San Diego, 1991)
- 27 A. Martín, A. G. Casielles, M. G. Muñoz, F. Ortega, R. G. Rubio, Phys. Rev. E **58**, 2151 (1998)
- 28 J. Jacob, M. A. Anisimov, J. V. Sengers, A. Oleinikova, H. Weingärtner, K. Kumar, Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 829 (2001)
- 29 *Component Measurement Seminar. Effective Test Methods for Today's Passive Components*. Hewlett-Packard Company. Estados Unidos, 1999.
- 30 R. J. Mc Donald (Editor), *Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems* (Wiley Interscience, Estados Unidos, 1987)
- 31 D. R. Lide (Editor), *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 1993)

- 32 L. Mistura, J. Chem. Phys. **59**, 4563 (1974)
- 33 C.H. Shaw, W.I. Goldburg, J. Chem. Phys. **65**, 4906 (1976)
- 34 T. Narayanan, A. Kumar, E.S.R. Gopal, Phys. Lett. A **144**, 371 (1990); Y. Jyalakshmi, S. Guha, E.S.R. Gopal, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **93**, 513 (1989)
- 35 A. Stein, G.F. Allen, J. Chem. Phys. **59**, 6079 (1973)
- 36 D. Jasnow, W.I. Goldburg, J.S. Semura, Phys. Rev. A. **9**, 355 (1974); E.M. Anderson, S.C. Greer, Phys. Rev. A **30**, 3129 (1984)
- 37 J. Thoen et al. Physica (Amsterdam) **156A**, 92 (1989); J. Hamelin, T.K. Bose, J. Thoen, Phys. Rev. A **42**, 4735 (1990); K. Orzechowski, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **90**, 2757 (1994)
- 38 P.M. Gammel, C.A. Angell, J. Chem. Phys. **60**, 584 (1974)
- 39 E. M. Anderson, S. C. Greer, Phys. Rev. A **30**, 3129 (1984)
- 40 M.E. Fisher, J.S. Langer, Phys. Rev. Lett. **20**, 665 (1968)
- 41 J. Ramakrishnan, N. Nagarajan, A. Kumar, E.S.R. Gopal, P. Chandrasekhar, G. Ananthakrishna, J. Chem. Phys. **68**, 4098 (1978)
- 42 J.V. Sengers, D. Bedeaux, P. Mazur, S.C. Greer, Physica A **104**, 573 (1980)
- 43 K. Orzechowski, J. Mol. Liq. **73-74**, 291 (1997)
- 44 A. Oleinikova, M. Bonetti, Phys. Rev. Lett. **83**, 15, 2985 (1999)
- 45 FID : Free induction decay
- 46 E. L. Han, Phys. Rev. **80**, 580 (1950)
- 47 H. Y. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev. **94**, 630 (1954)
- 48 F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (Mc Graw Hill, N.Y. 1965)
- 49 D. W. Mc Call, D. C. Douglas, E. W. Aderson, Physik Chem **67**, 336 (1963)
- 50 E. O. Stejskal, J. E. Tanner, J. Chem. Phys. **42**, 288 (1965)
- 51 W.S. Price y P.W. Kuchel J. Magn. Res. **94**, 133 (1991)
- 52 S.J. Gibas y C.S. Jonson Jr., J. Magn. Res. **93**, 395 (1991)
- 53 R.F. Karlicek, I.J. Lowe J. Magn. Res. **37**, 75 (1980)
- 54 A. L. van Geet, Annal. Chem. **42**, 679 (1970)
- 55 A. L. van Geet, Annal. Chem. **40**, 2227 (1968)
- 56 H. Günter, *NMR Spectroscopy. Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*, 2ª edición (John Wiley & Sons, N.Y. 1998)
- 57 S. R. deGroot, P. Mazur, *Nonequilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam 1969)
- 58 J. S. Duffield, M. J. Harris, Berichte Bunsenges-Gesellschaft **80**, 157 (1976)
- 59 J. V. Sengers, Berichte Bunsenges-Gesellschaft **76**, 234 (1972)
- 60 K. Krynicky, A. L. Meragi, J. G. Powles, Ber. Bunsenges-Gesellschaft für Physikalische Chemie **85**, 1153 (1981)
- 61 P. Etesse, A. M. Ward, W. V. House, R. Kobayashi, Physica B **183**, 45 (1993)
- 62 C. Hoheisel, H. Z. Richterring, Phys. Chem. N. F. **55**, 323 (1967)
- 63 H. Hamman, C. Hoheisel, H. Z. Richterring, Ber. Bunsenges- Phys. Phys. Chem. **76**, 249 (1972)

64 J. C. Allegra, A. Stein, G. F. Allen, J. Chem. Phys. **55**, 1716 (1971)

65 J. E. Anderson, W. H. Gerritz, J. Chem. Phys. **53**, 2584 (1970)

66 J.C. Lang, J.H. Freed, J. Chem. Phys. **56**, 4103 (1972)

3

PROPIEDADES de EQUILIBRIO

Densidad y dispersión de luz estática

3

PROPIEDADES de EQUILIBRIO

DENSIDAD (ρ)

Tal como se indicó en el *Capítulo 2*, la densidad en las cercanías del punto crítico viene dada por las Ecuaciones (2.2) - (2.3) [1], que se recuerdan a continuación a efectos de claridad en la exposición.

$$\rho = \rho_c + \rho_{\text{reg}}(\varepsilon) + \rho_{\text{crit}}(\varepsilon) \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{reg}}(\varepsilon) &= A_1\varepsilon + A_2\varepsilon^2 + \dots \\ \rho_{\text{crit}}(\varepsilon) &= A_{\text{crit}}\varepsilon^{1-\alpha} (1 + a\varepsilon^\Delta + b\varepsilon^{2\Delta} + \dots) \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde A_{cr} es la amplitud crítica principal; a y b son las amplitudes de la corrección a los términos de escala simple; α es el exponente crítico que caracteriza la divergencia de la capacidad calorífica y de la expansividad térmica cerca de la T_c . Para la universalidad Ising 3D, $\alpha = 0.110$ y $\Delta \approx 0.50$ [2].

En la Figura 3.1 se muestra la dependencia con la temperatura de la densidad, así como los ajustes realizados a las Ecuaciones (2.2) - (2.3). En la Tabla 3.1 se indican los valores de los parámetros de ajuste (*universalidad Ising 3D*). Dentro del error experimental se han podido ajustar los datos experimentales con $\alpha = 0.11 \pm 0.01$, muy cercano al valor teórico del modelo Ising 3D. Ningún término de corrección de escala a la contribución de fondo (ρ_{reg}) o a la contribución crítica a la densidad (ρ_c) fue significativo. Debe destacarse que la obtención de α a partir de datos experimentales de densidad presenta una mayor dificultad que su determinación con datos de capacidad calorífica, por lo que no pueden formularse conclusiones firmes sobre la posible transición Ising - Campo Medio de este exponente crítico en el intervalo de temperatura estudiado. No obstante, si se utiliza el valor de Campo Medio, se obtienen desviaciones sistemáticas superiores a las obtenidas para la universalidad Ising 3D y, para determinados valores de ε , superiores al error experimental. En la Figura 3.2. se muestran las desviaciones obtenidas en ambos casos para la muestra S3. Se ha realizado un estudio análogo

para las muestras S4 y S5 (Figuras 3.3 y 3.4, respectivamente). Por último, en la Figura 3.5 se muestran los valores de densidad a 25°C obtenidos en el presente trabajo, junto a los de Jacob *et al* [3]. Como puede observarse, existe un alto grado de acuerdo entre ambos conjuntos de datos.

Tabla. 3.1. Parámetros de ajuste (*Ising 3D*) de la densidad a las Ecuaciones (2.2) –(2.3). ρ_c , densidad crítica; A_1 , amplitud del término de fondo; A_{cr} , amplitud de la contribución principal del término crítico.

Muestra	ρ_c / kgm^{-3}	A_1 / kgm^{-3}	A_{cr} / kgm^{-3}
S3	1101.15 ± 0.01	141.60 ± 0.06	49.99 ± 0.08
S4	1111.49 ± 0.01	154.19 ± 0.06	38.66 ± 0.07
S5	1121.26 ± 0.01	149.39 ± 0.05	44.09 ± 0.06

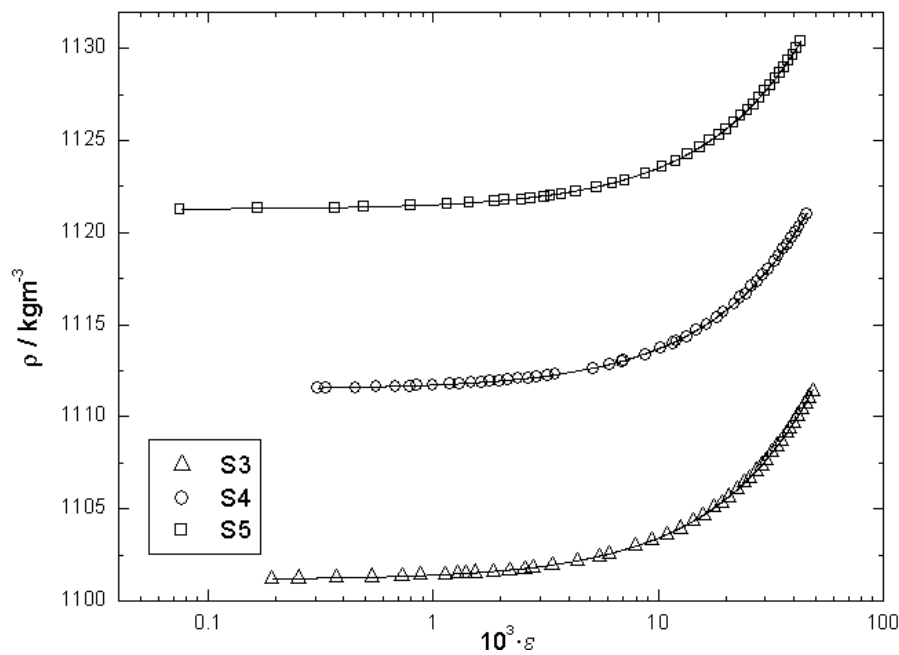


Figura 3.1. Densidad de las tres muestras críticas. Símbolos, datos experimentales; líneas continuas, ajustes a las Ecuaciones (2.2) – (2.3) con exponentes Ising 3D.

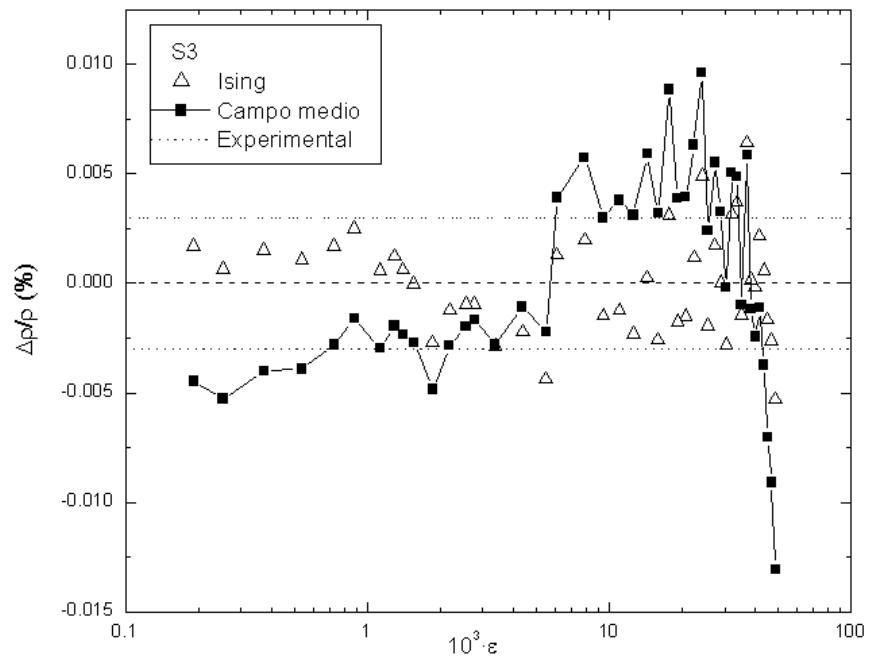


Figura 3.2. Desviaciones ($\Delta\rho/\rho$) de los ajustes de la densidad a las Ecuaciones (2.2)–(2.3). Muestra S3. Universalidad Ising 3D, $\alpha = 0.11$; Campo Medio, $\alpha = 0$. La leyenda *Experimental* indica la banda de error de la medida de la densidad. ε , temperatura reducida.

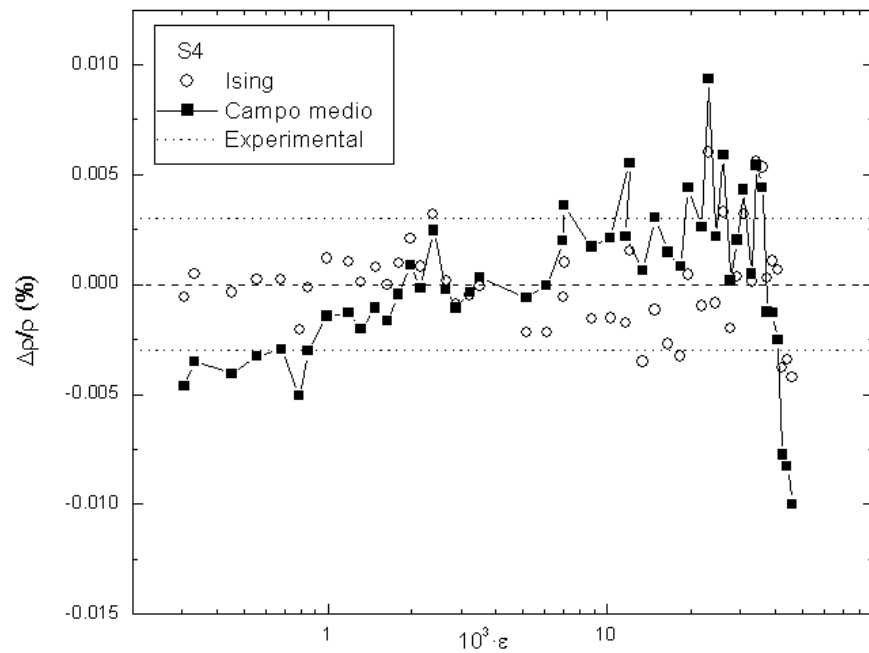


Figura 3.3. Desviaciones ($\Delta\rho/\rho$) de los ajustes de la densidad a las Ecuaciones (2.2)–(2.3). Muestra S4. Universalidad Ising 3D, $\alpha = 0.11$; Campo Medio, $\alpha = 0$. *Experimental* indica la banda de error de la medida de la densidad. ε , temperatura reducida.

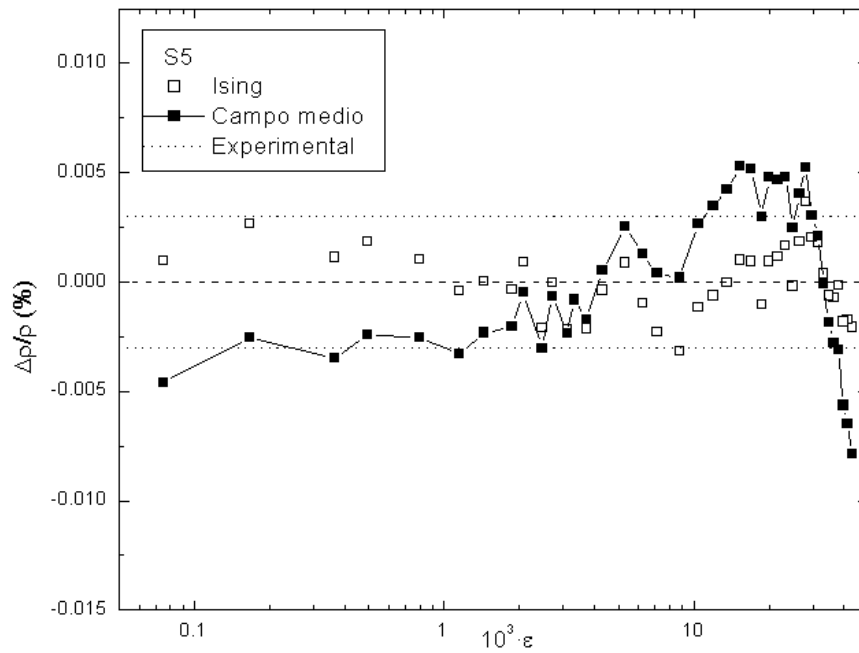


Figura 3.4. Desviaciones ($\Delta\rho/\rho$) de los ajustes de la densidad a las Ecuaciones (2.2) –(2.3). Muestra S5. Universalidad Ising 3D, $\alpha = 0.11$; Campo Medio, $\alpha = 0$. *Experimental* indica la banda de error de la medida de la densidad. ε , temperatura reducida.

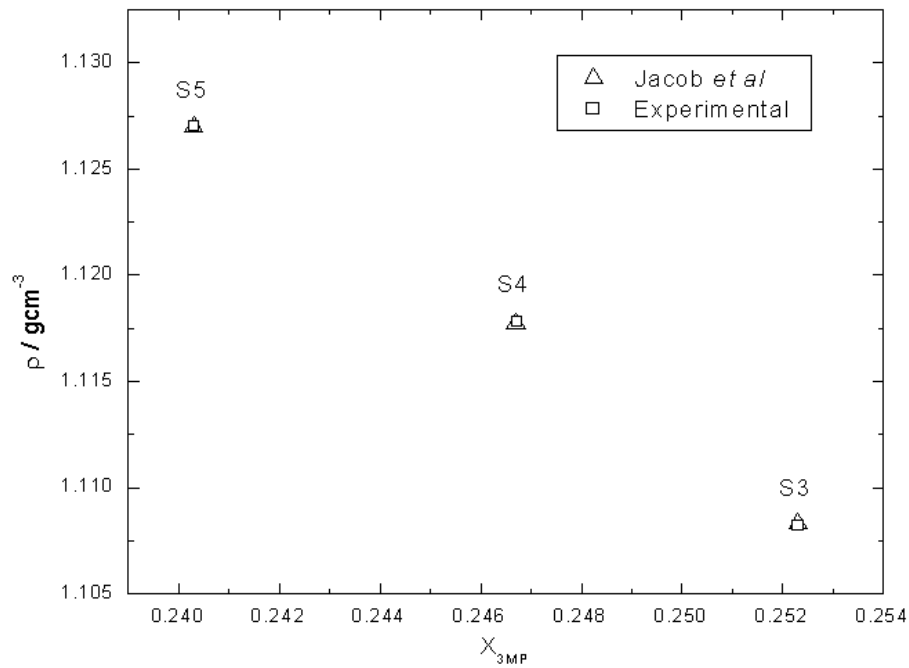


Figura 3.5. Densidad a 25° C. Datos experimentales del presente trabajo (indicados como *Experimental*) y los obtenidos por Jacob *et al* [3].

DISPERSIÓN DE LUZ ESTÁTICA

INTENSIDAD DE LUZ, $I(q, T)$

Cada valor de la intensidad de luz dispersada $I(q, T)$, donde q es el módulo del vector de onda definido en la Ecuación (2.14) y T es la temperatura, ha sido normalizado con la luz dispersada por el tolueno puro bajo las mismas condiciones experimentales. Se han realizado, asimismo, correcciones de turbidez y del volumen de dispersión en función del ángulo. La Figura 3.6 muestra $I(q, T)$ como función de la temperatura para la muestra crítica con $X = 0.14$, siendo X la fracción en peso de NaBr; medidas análogas se realizaron para las muestras críticas con $X = 0.15$ y $X = 0.16$ (Figuras 3.7 y 3.8). Se presentan, asimismo, los resultados del ajuste lineal para todos los datos representados. El ajuste es satisfactorio dentro del error experimental (señalado con una barra en el margen superior izquierdo de la figura). A efectos de claridad, sólo se muestran los resultados correspondientes al barrido a ángulos altos, en la zona cercana al punto crítico; figuras análogas podrían haberse representado para el barrido realizado a ángulos bajos y para zonas alejadas del punto crítico. Las Figuras 3.6 – 3.8 son, por tanto, sólo una pequeña representación de los datos obtenidos. Su único objetivo es dar una visión detallada del proceso de obtención de datos a partir de valores de intensidad, lejos de la aparente simplicidad del tratamiento directo de los datos de salida del equipo. Para cada muestra y temperatura, se han realizado numerosos barridos angulares, obteniéndose diversas representaciones como las aquí mostradas (ver Tabla 3.2). Tras un tratamiento matemático adecuado y selección de los datos con mayor calidad de cada bloque, se ha procedido al análisis posterior que conduce a la susceptibilidad osmótica y a la longitud de correlación.

Debe destacarse que no se ha observado dispersión de fondo significativa a temperaturas alejadas de la temperatura crítica en ninguna de las muestras estudiadas. Esta es una diferencia importante respecto a resultados previos obtenidos por Jacob *et al* [3]. Cuando las muestras no fueron agitadas después de cada cambio de temperatura, pudo detectarse una dispersión de fondo también en nuestros experimentos para la muestra con el contenido en sal más alto (S5). Asimismo, para los ángulos de dispersión (θ) y temperaturas reducidas (ϵ , Ecuación (1.2)) estudiados, la intensidad de la luz dispersada se incrementa con X . Tal y como se ha indicado en el Capítulo 2, *Dispersión de luz estática*, tras la aplicación de la Ecuación (2.17), se han obtenido la longitud de correlación (ξ) y la susceptibilidad osmótica (χ).

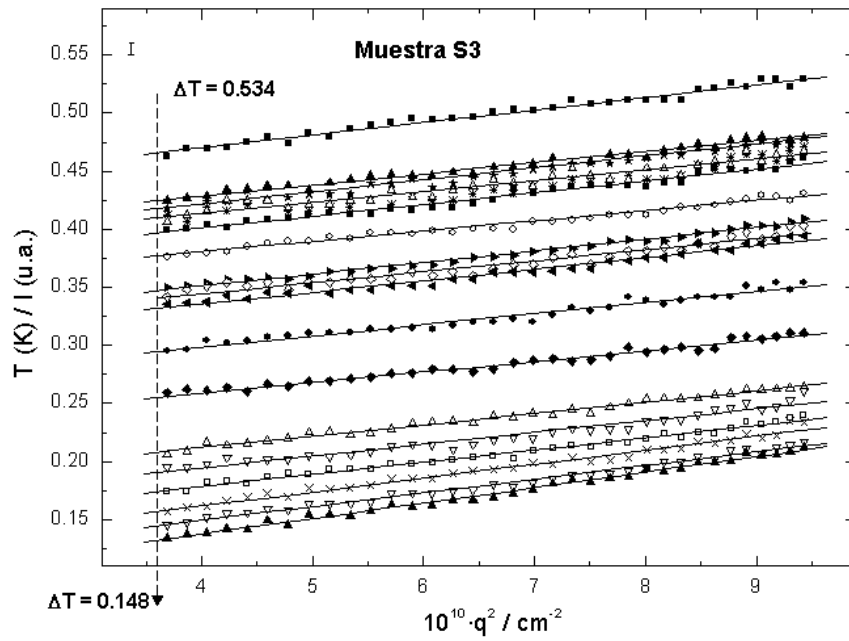


Figura 3.6. Representación de Ornstein – Zernike para S3. I, intensidad de luz dispersada; T, temperatura; q, módulo del vector de onda. Los datos corresponden a $\Delta T = |T - T_c|$ (T_c , temperatura crítica): 0.534, 0.508, 0.455, 0.450, 0.397, 0.372, 0.359, 0.352, 0.301, 0.299, 0.283, 0.261, 0.232, 0.204, 0.184, 0.168, 0.148. La barra vertical continua representa el error estimado. u.a. unidades arbitrarias. Líneas continuas, ajustes realizados.

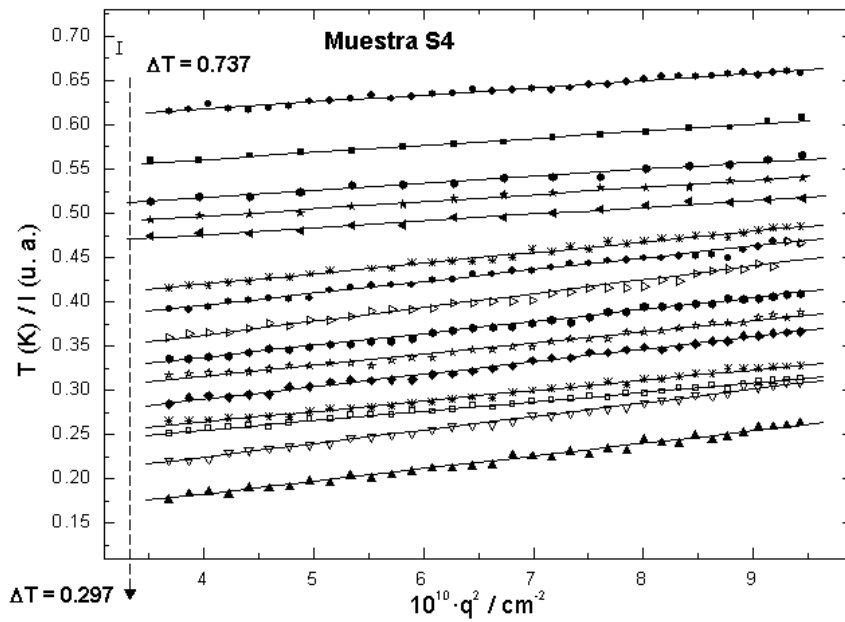


Figura 3.7. Representación de Ornstein – Zernike para S4. I, intensidad de luz dispersada; T, temperatura; q, módulo del vector de onda. Los datos corresponden a $\Delta T = |T - T_c|$ (T_c , temperatura crítica): 0.737, 0.687, 0.657, 0.597, 0.585, 0.566, 0.547, 0.537, 0.448, 0.427, 0.380, 0.358, 0.347, 0.345, 0.297. La barra vertical continua representa el error estimado. u.a. unidades arbitrarias. Líneas continuas, ajustes realizados.

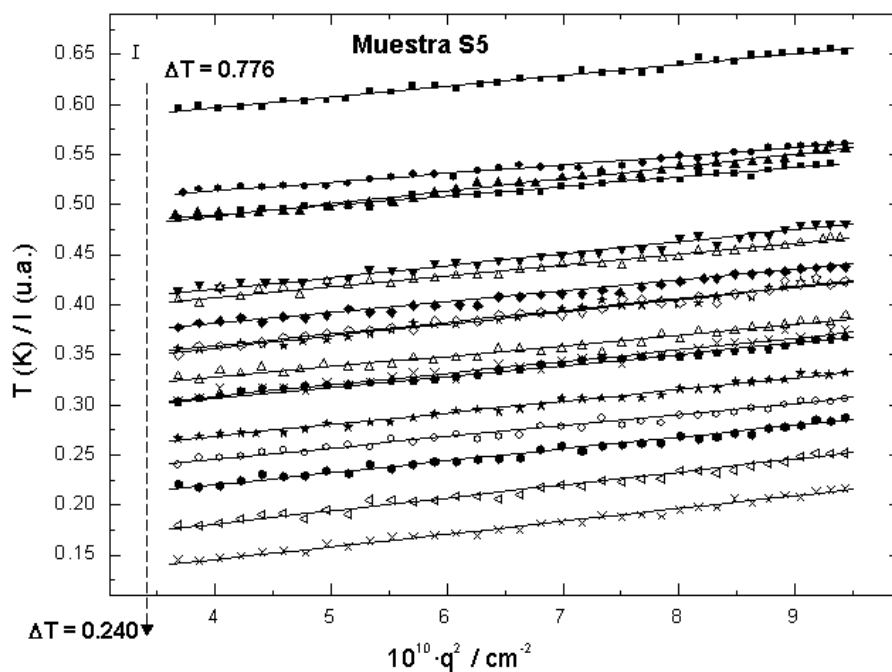


Figura 3.8. Representación de Ornstein – Zernike para S5. I , intensidad de luz dispersada; T , temperatura; q , módulo del vector de onda. Los datos corresponden a $\Delta T = |T - T_c|$ (T_c , temperatura crítica): 0.776, 0.771, 0.768, 0.687, 0.662, 0.638, 0.564, 0.533, 0.526, 0.516, 0.491, 0.446, 0.423, 0.378, 0.368, 0.240. La barra vertical continua representa el error estimado. u.a. unidades arbitrarias. Líneas continuas, ajustes realizados.

Tabla 3.2 Detalle de las medidas realizadas para el estudio de la intensidad de luz dispersada por las tres muestras críticas. ε_{\max} , temperatura reducida más alejada del punto crítico; ε_{\min} , la más cercana.

Muestra	ε_{\max}	ε_{\min}	Ángulos/ barrido	Nº de barridos / temperatura	Nº de temperaturas medidas	T / I obtenidas
S3	0.0071	$6.4 \cdot 10^{-4}$	56	5	63	315
S4	0.026	$7.5 \cdot 10^{-4}$	56	5	70	350
S5	0.021	$8.1 \cdot 10^{-4}$	56	5	74	370

SUSCEPTIBILIDAD OSMÓTICA (χ)

Los resultados de χ se ajustaron a un desarrollo de Wegner, (Ecuación (3.1)), con los parámetros mostrados en la Tabla 3.3. La Figura 3.9 muestra los valores de χ obtenidos para las tres muestras en función de la temperatura reducida, así como los ajustes a la Ecuación (3.1).

$$\chi = \chi_0 \varepsilon^{-\gamma} [1 + \chi_1 \varepsilon^\Delta + \dots] \quad (3.1)$$

donde χ_0 es la amplitud crítica principal; χ_1 es una amplitud dependiente del sistema, γ es el exponente crítico universal de χ , Δ es el exponente de las correcciones de escala. Para la universalidad Ising 3D, $\gamma = 1.239 \pm 0.002$ [4,5] y $\Delta = 0.54 \pm 0.03$ [6] (en el presente trabajo, se ha tomado $\Delta = 0.51$ [7]). Como se indicó en el Capítulo 1, *Teoría de Anisimov y Sengers*, el desarrollo de Wegner tiene malas características de convergencia, lo que hace difícil su utilización en la descripción de las propiedades de cruce del sistema en un amplio intervalo de temperatura.

Para la realización de los ajustes, la temperatura crítica T_c se mantuvo como parámetro no ajustable, con un valor igual al experimental. Respecto a los exponentes críticos, se emplearon los valores teóricos, no apareciendo diferencias significativas cuando se dejaron como parámetros libres. Puede observarse que la amplitud de la primera corrección del desarrollo de Wegner es negativa para las muestras S4 y S5, lo que indica una transición de Ising a Campo Medio no monótona [3,8]. Sin embargo, es importante destacar que, para las tres muestras, el desarrollo de Wegner no es capaz de ajustar los datos experimentales en el intervalo de temperaturas reducidas $\varepsilon = 10^{-3} - 10^{-2}$ (ver Figuras 3.10 - 3.12). La situación no cambia si se añaden términos adicionales al desarrollo.

Tabla. 3.3. Amplitudes del desarrollo de Wegner para la susceptibilidad osmótica, correspondientes a las tres muestras críticas. T_c , temperatura crítica experimental; ε_{\max} - ε_{\min} , temperaturas reducidas superior e inferior, respectivamente, para las que se han obtenido datos experimentales; n , número total de datos de susceptibilidad; X , fracción en peso de NaBr.

Muestra	X	$10^3 \chi_0$	χ_1	T_c / K	$10^2 \cdot \varepsilon_{\max}$	$10^3 \cdot \varepsilon_{\min}$	n
S3	0.1396 ± 0.0001	0.42 ± 0.02	13.812 ± 0.002	308.136 ± 0.001	0.707	0.295	72
S4	0.1500 ± 0.0001	1.30 ± 0.04	-0.372 ± 0.003	307.320 ± 0.001	2.67	1.45	82
S5	0.1600 ± 0.0001	1.15 ± 0.03	-0.550 ± 0.005	306.431 ± 0.001	2.15	0.911	78

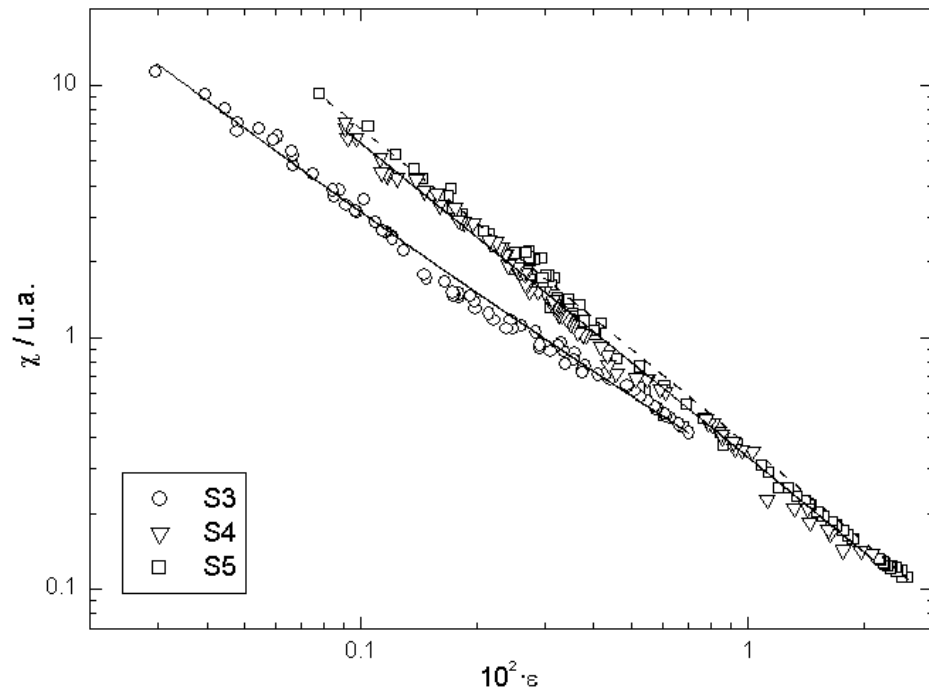


Figura 3.9. Susceptibilidad osmótica (χ) en función de la temperatura reducida (ε) para las tres muestras estudiadas. Línea continua, ajustes al desarrollo de Wegner, ver Tabla 3.3. u.a., unidades arbitrarias.

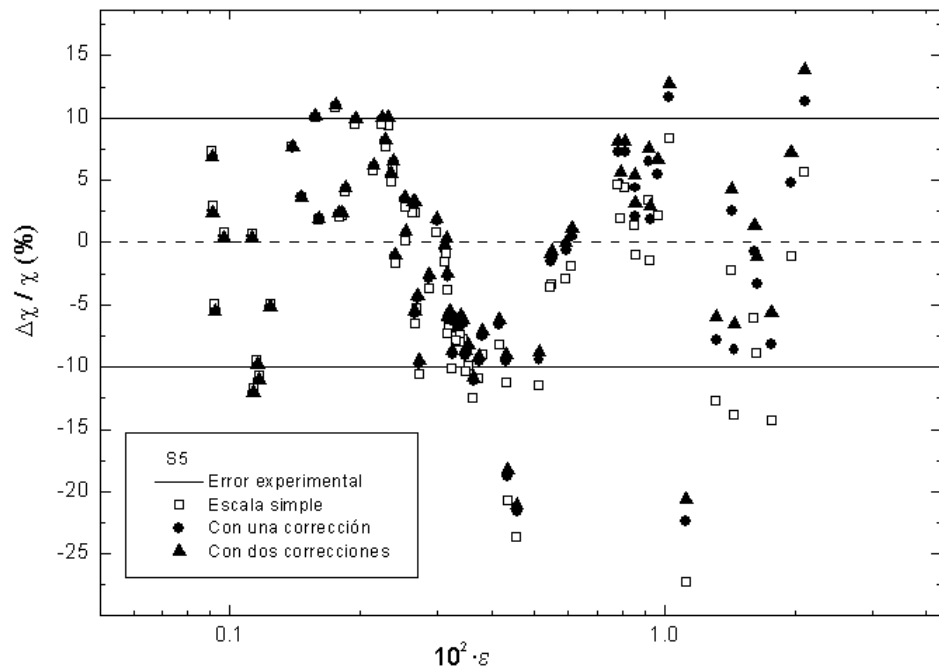


Figura 3.10. Desviaciones ($\Delta\chi/\chi$) de los ajustes de la susceptibilidad a la Ecuación (3.1). Muestra S5. Universalidad Ising 3D, $\gamma = 1.24$. La leyenda *Experimental*, indica la banda de error de la medida experimental; *Con una corrección*, 1 corrección (χ_1); *Con dos correcciones*, 2 correcciones (χ_1 y χ_2). ε , temperatura reducida.

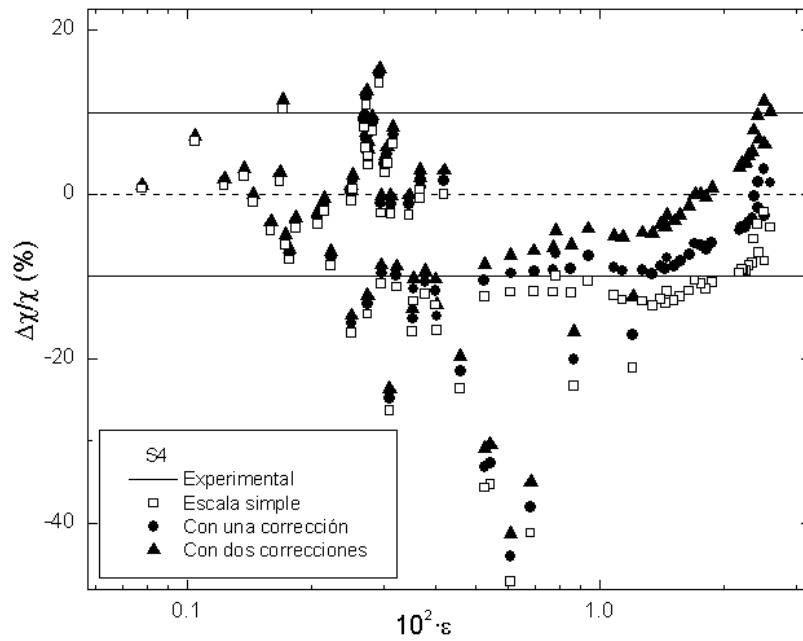


Figura 3.11. Desviaciones ($\Delta\chi/\chi$) de los ajustes de la susceptibilidad a la Ecuación (3.1). Muestra S4. Universalidad Ising 3D, $\gamma = 1.24$. La leyenda *Experimental*, indica la banda de error de la medida experimental; *Con una corrección*, 1 corrección (χ_1); *Con dos correcciones*, 2 correcciones (χ_1 y χ_2).

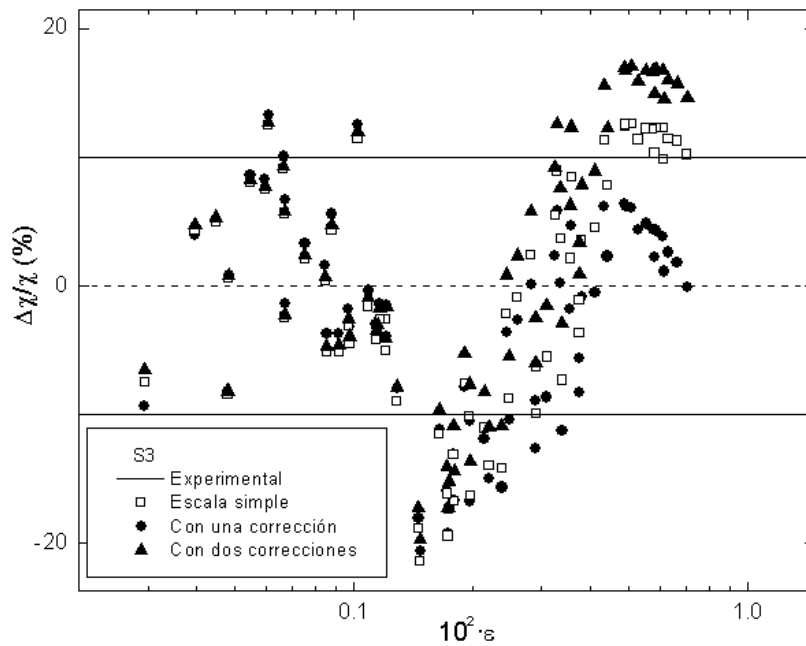


Figura 3.12. Desviaciones ($\Delta\chi/\chi$) de los ajustes de la susceptibilidad a la Ecuación (3.1). Muestra S3. Universalidad Ising 3D, $\gamma = 1.24$. La leyenda *Experimental*, indica la banda de error de la medida experimental; *Con una corrección*, 1 corrección (χ_1); *Con dos correcciones*, 2 correcciones (χ_1 y χ_2).

LONGITUD DE CORRELACIÓN (ξ)

Los resultados de ξ se ajustaron a un desarrollo de Wegner, (Ecuación (3.2)), con los resultados mostrados en la Figura 3.13 y en la Tabla 3.4. En la Figura 3.14 se indican las desviaciones asociadas.

$$\xi = \xi_0 \varepsilon^{-\nu} [1 + \xi_1 \varepsilon^\Delta + \dots] \quad (3.2)$$

donde ξ_1 es una amplitud dependiente del sistema, ν es el exponente crítico universal de ξ y Δ es el exponente de las correcciones de escala. Para la universalidad Ising 3D, $\nu = 0.630 \pm 0.001$ [5].

Lejos de la temperatura crítica, la desviación asociada a la pendiente de las representaciones T/I vs. q^2 es superior al error experimental de los datos; como consecuencia, el intervalo de temperatura para el cual ha podido obtenerse ξ es más reducido que en el caso de χ . Por ello, los ajustes de la longitud de correlación a la Ecuación (3.2) se han realizado simultáneamente con los correspondientes a la viscosidad, tal y como se detallará en el próximo capítulo.

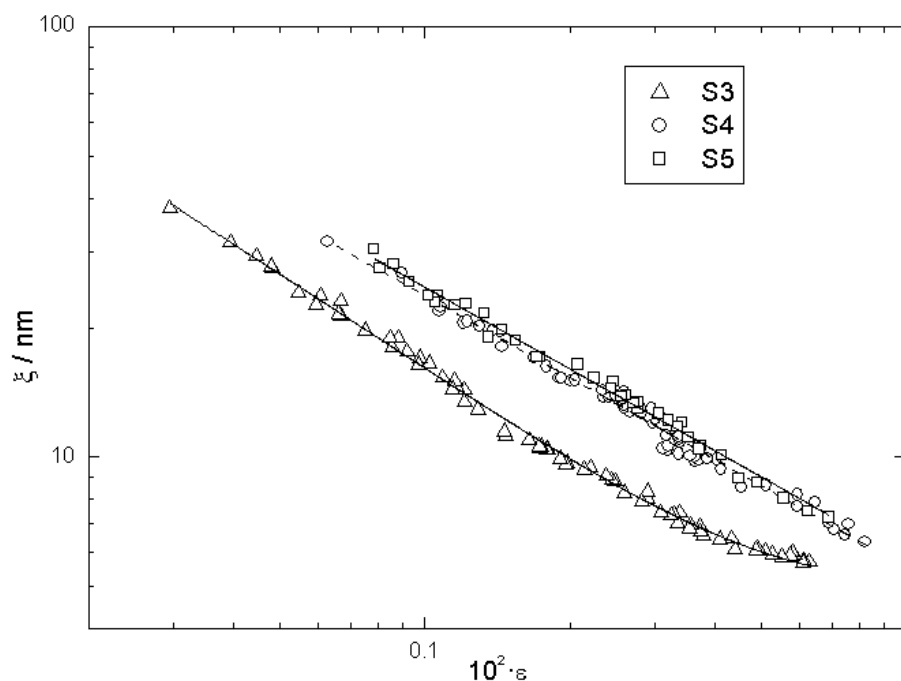


Figura 3.13. Longitud de correlación (*Ornstein – Zernike*) en función de la temperatura reducida (ε) para las tres muestras estudiadas. Aparecen los ajustes (línea continua) obtenidos mediante ajuste simultáneo de la longitud de correlación y la viscosidad de cizalla, tal y como se describirá en el Capítulo 4. Ver Tabla 3.4.

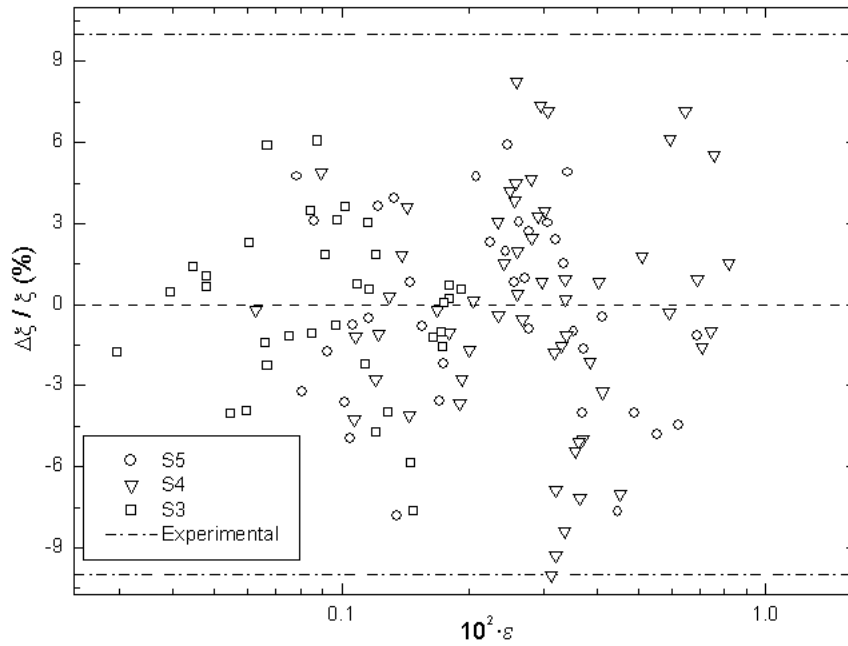


Figura 3.14. Desviaciones ($\Delta\xi/\xi$) de los ajustes simultáneos de longitud de correlación – viscosidad, cuyos parámetros se indican en la Tabla 3.3. La leyenda *Experimental*, indica la banda de error de la medida experimental. ϵ , temperatura reducida.

Tabla. 3.4. Amplitudes del desarrollo de Wegner para la longitud de correlación, correspondiente a las tres muestras críticas. Se han obtenido mediante ajuste simultáneo de la longitud de correlación y la viscosidad, tal y como se describirá en el Capítulo 4. ϵ_{max} - ϵ_{min} , temperaturas reducidas superior e inferior, respectivamente, para las que se han obtenido datos experimentales; m, número total de datos de ξ .

Muestra	ξ_0 / nm	ξ_1	$10^3 \cdot \epsilon_{max}$	$10^4 \cdot \epsilon_{min}$	m
S3	0.2138 ± 0.0001	-	6.33	2.95	70
S4	0.3062 ± 0.0001	-0.0200 ± 0.0002	8.23	6.28	59
S5	0.3200 ± 0.0002	0.0181 ± 0.0003	6.95	7.84	37

Aunque ξ_0 aumenta con la composición de NaBr, no se ha observado una tendencia sistemática para el signo de la primera corrección (ξ_1), hecho que puede estar relacionado con el limitado intervalo de temperatura (ϵ) en el cual ha sido posible obtener valores para la longitud de correlación. En cualquier caso, como puede observarse en la Figura 3.13, con el desarrollo de Wegner ha sido posible ajustar la longitud de correlación en todo el intervalo de temperaturas accesible experimentalmente.

COMPARACIÓN CON LA TEORÍA DE ANISIMOV Y SENGERS

En el Capítulo 1, *Fluidos Iónicos - Teoría de Anisimov y Sengers* se introdujeron los principios básicos de esta teoría. Se presenta a continuación el desarrollo de la misma, tal y como fue empleado para el análisis de los datos experimentales obtenidos.

Chen *et al* [9,12,26] han desarrollado un procedimiento para obtener la densidad de energía libre de fluidos en la región crítica, que incorpora el cruce (*crossover*) desde comportamiento Ising a Campo Medio. Dicho procedimiento, aplicado con éxito en la descripción del cruce en fluidos simples y complejos [10], está basado en los estudios teóricos previos de Nicoll *et al* [11,13,14]. Constituye una solución aproximada de las ecuaciones no lineales del Grupo de Renormalización [12,13,14] e implica la transformación a un desarrollo clásico (Landau) o, de manera equivalente, la incorporación del efecto de las fluctuaciones críticas en el desarrollo de Landau para la energía libre. Se han desarrollado dos modelos de cruce, uno con dos parámetros y otro con seis, en función del número de términos considerados en la expansión clásica de Landau [7] y se han incorporado expresiones explícitas para las amplitudes de las leyes de escala, tanto por el grupo de Tang [29], como por Agayan *et al* [15]. En este sentido, se ha demostrado que el comportamiento de cruce de la susceptibilidad obtenido en el caso de disoluciones iónicas no acuosas [16] y disoluciones de polímeros en disolventes de bajo peso molecular [17] puede ser adecuadamente reproducido mediante el modelo que incluye dos parámetros independientes, modelo empleado en el presente trabajo y que se describe a continuación.

Como resultado de las fluctuaciones críticas de largo alcance, cerca del punto crítico el parámetro de orden local (ϕ) asociado a la densidad, a la concentración o a ambas [18], es función de la posición (R). La teoría termodinámica clásica de los fenómenos críticos considera esta dependencia espacial incorporando un término de gradiente $\sim(\nabla\phi)^2$ en el desarrollo de Landau de la densidad, $d(\Delta\Phi)/dV$, para la contribución crítica del potencial termodinámico adecuado (Φ). De esta manera [19]

$$\Delta\tilde{\Phi}(r) = \frac{v_0}{k_B T} \frac{d(\Delta\Phi)}{dV} = \frac{1}{2} a_0 \varepsilon [\phi(r)]^2 + \frac{1}{4!} u_0 [\phi(r)]^4 + \frac{1}{2} c_0 [\nabla\phi(r)]^2 \quad (3.3)$$

siendo a_0 , u_0 y c_0 coeficientes dependientes del sistema y ε la temperatura reducida del sistema. Para disoluciones binarias de líquidos ligeramente compresibles, el potencial termodinámico es la energía libre de Gibbs. El coeficiente u_0 es una constante de acoplamiento indicativa de la energía de interacción de las fluctuaciones [20] y c_0 está asociada al alcance de las fuerzas intermoleculares. El factor $v_0 / k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann y v_0 el volumen molecular medio, hace que la densidad del potencial termodinámico sea adimensional.

En la teoría clásica, la longitud de correlación, ξ , es proporcional a la raíz cuadrada de la susceptibilidad, χ

$$\xi = (c_0 \chi)^{1/2} \quad (3.4)$$

Puesto que la susceptibilidad clásica viene definida por

$$\chi = \left(\frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial \varphi^2} \right)_\varepsilon^{-1} = (a_0 \varepsilon)^{-1} \quad (3.5)$$

cuando $\varphi = 0$, la longitud de correlación en la región monofásica diverge como

$$\xi = \bar{\xi}_0 \varepsilon^{-1/2} \quad (3.6)$$

donde la amplitud clásica $\bar{\xi}_0 = (c_0 / a_0)^{1/2}$.

En una primera aproximación, la presencia del gradiente no afecta al comportamiento cuasocrítico de las propiedades termodinámicas, de manera que siguen verificando las leyes de escala asintóticas con los exponentes críticos en sus valores clásicos. Sin embargo, si se considera la siguiente aproximación, aparecen correcciones a las leyes de escala con los exponentes clásicos [7]. De esta manera, para la susceptibilidad [7,21]

$$\chi = (a_0 \varepsilon)^{-1} \left[1 + \frac{u_0 v_0}{8\pi a_0^2 (\bar{\xi}_0)^3} \varepsilon^{-1/2} \right] \quad (3.7)$$

De (3.7), se desprende que las fluctuaciones son despreciables y que la teoría clásica es válida, únicamente cuando

$$\varepsilon \gg N_G = \frac{u_0^2 v_0^2}{64\pi^2 a_0^4 (\bar{\xi}_0)^6} \quad (3.8)$$

El parámetro N_G se denomina número de Ginzburg. Para estimar su valor en fluidos es necesario conocer la relación entre los coeficientes de la Expresión (3.3), así como los parámetros

moleculares. Considerando los valores correspondientes a la ecuación de estado de van der Waals, $a_0 = 6$, $u_0 = 9$, y $v_0 = (4\pi/3)(\bar{\xi}_0)^3$, entonces $N_G \approx 0.01$ [7]. Esta aproximación es una estimación correcta del orden de magnitud del número de Ginzburg para fluidos simples. Cuando $\varepsilon \ll N_G$, las fluctuaciones cambian el comportamiento termodinámico desde Campo Medio a Ising.

La validez de las leyes de escala está limitada a una región muy pequeña en las cercanías del punto crítico. En este punto, se impone la necesidad de desarrollar una aproximación que incluya el comportamiento no asintótico, así como el cruce entre Campo Medio y comportamiento Ising. De acuerdo con el criterio de Ginzburg, tal y como indica la Ecuación (3.8), pueden considerarse dos tipos límites de comportamiento cuasocrítico: Ising cuando $\varepsilon \ll N_G$ y clásico (Campo Medio) si $\varepsilon \gg N_G$, así como una región de cruce cuando ε y N_G son del mismo orden de magnitud. El modelo de cruce emplea una temperatura reducida reescalada para expresar la distancia al punto crítico

$$t = c_t \varepsilon \quad (3.9)$$

así como un parámetro de orden, también reescalado

$$M = c_\rho \varphi \quad (3.10)$$

En función de estas variables reescaladas (M y t), la Ecuación (3.3) correspondiente a la densidad local del potencial termodinámico, puede describirse como

$$\Delta \tilde{\Phi} = \frac{1}{2} t M^2 + \frac{1}{4!} \bar{u}^* \bar{u} \Lambda M^4 - \frac{1}{2} (\tilde{\nabla} M)^2 \quad (3.11)$$

donde las nuevas amplitudes, c_t y c_ρ , así como la constante de acoplamiento reescalada, \bar{u} , y la longitud inversa de corte, Λ , están relacionados con los coeficientes a_0 , u_0 y c_0 por

$$\begin{aligned} a_0 &= c_\rho^2 c_t \\ u_0 &= \bar{u}^* \bar{u} \Lambda c_\rho^4 \\ c_0 &= c_\rho^2 v_0^{2/3} \end{aligned} \quad (3.12)$$

(de acuerdo con Jacob *et al* [3], se ha empleado, para nuestro sistema, $a_0 = 1$). También el gradiente ha sido reescalado, de manera que $\tilde{\nabla} = v_0^{1/3} \nabla$. Las amplitudes, c_t y c_ρ , dependen del alcance de las interacciones intermoleculares, puesto que

$$\bar{\xi}_0 = v_0^{1/3} c_t^{-1/2} = \frac{v_0^{1/3}}{a_0^{1/2}} c_p \quad (3.13)$$

La constante de acoplamiento reescalada

$$\bar{u} = \frac{u_0}{\bar{u}^* \Lambda c_p^4} = \frac{u_0 c_t^2}{\bar{u}^* \Lambda a_0} \quad (3.14)$$

también depende de dichas interacciones, a través de c_t o c_p . A mayor alcance, más pequeña será esta constante. De hecho, \bar{u} es inversamente proporcional a $\Lambda = q_d v_0^{1/3}$, siendo Λ un número de onda adimensional, y q_d el número de onda de corte asociado con la estructura discreta de la materia, con espaciado $\xi_D = q_d^{-1}$ y $v_0^{1/3} = 0.35$ nm para nuestras muestras, de acuerdo con los resultados de densidad. Únicamente las fluctuaciones con escalas de longitud superiores a ξ_D inducen comportamiento crítico no clásico. En las Ecuaciones (3.11) y (3.14), \bar{u}^* es una constante de acoplamiento universal correspondiente a un punto fijo del Grupo de Renormalización; para sistemas Ising 3D, $\bar{u}^* = 0.472 \pm 0.001$ [29,22 23].

En el modelo de cruce, los dos factores de escala c_t y c_p , son las amplitudes (dependientes del sistema) de las leyes de escala, mientras que \bar{u} y Λ regulan el cruce. Como consecuencia de las fluctuaciones de largo alcance, la densidad del potencial termodinámico (Ecuación (3.11)) es renormalizada en la aproximación al punto crítico, de manera que

$$t \rightarrow t \mathcal{T} \mathcal{U}^{-1/2}, \quad M \rightarrow M \mathcal{D}^{1/2} \mathcal{U}^{-1/4} \quad (3.15)$$

mientras que el denominador término de “kernel”, $-(1/2)t^2 \mathcal{K}$, sustituye al gradiente cuadrático en (3.11). De esta manera, la densidad del potencial termodinámico renormalizada (Teoría de Cruce) se define como [12]

$$\Delta \Phi = \frac{1}{2} t M^2 \mathcal{T} \mathcal{D} + \frac{1}{4!} \bar{u}^* \bar{u} \Lambda M^4 \mathcal{D}^2 \mathcal{U} - \frac{1}{2} t^2 \mathcal{K} \quad (3.16)$$

Las funciones de reescala \mathcal{T} , \mathcal{U} , \mathcal{K} se definen a través de la función de cruce Y ,

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &= Y^{(2\nu-1)/\Delta_s}, \quad \mathcal{U} = Y^{\nu/\Delta_s} \\ \mathcal{D} &= Y^{(\gamma-2\nu)/\Delta_s}, \quad \mathcal{K} = \frac{\nu}{\alpha \bar{u} \Lambda} (Y^{-\alpha/\Delta_s} - 1) \end{aligned} \quad (3.17)$$

donde $\nu = (2-\alpha)/3 = 0.630 \pm 0.001$ es el exponente crítico de la longitud de correlación [4,5], $\eta = 0.033$, es el exponente de la dependencia espacial del parámetro de orden y $\alpha = 0.110$ es el

correspondiente a la capacidad calorífica; $\Delta_s = 0.51$ es el exponente de la corrección de escala [5,6,24,25].

La función de cruce Y verifica la ecuación [26]

$$1 - \left(1 - \bar{u}\right) Y = \bar{u} \left[1 + \left(\frac{\Lambda}{\zeta}\right)^2\right]^{1/2} Y^{\nu/\Delta_s} \quad (3.18)$$

Como medida de la distancia al punto crítico, se toma la longitud inversa adimensional ζ , relacionada con la longitud de correlación (ξ), de manera que en el régimen de Campo Medio, $\zeta = \xi^{-1} v_0^{1/3}$, por lo que $\Lambda/\zeta = q_d/\xi$. La longitud de correlación también muestra cruce del comportamiento clásico de Campo Medio (Ecuación (3.6)) a comportamiento asintótico Ising, definido como

$$\xi = \xi_0 \varepsilon^{-\nu} \quad (3.19)$$

La amplitud ξ_0 es distinta a la correspondiente a Campo Medio, $\bar{\xi}_0$. La expresión de cruce para ζ^2 es [12]

$$\zeta^2 = \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{\Phi}}{\partial (M \mathcal{D}^{1/2})^2} \right]_t = tT + \frac{1}{2} \bar{u} \cdot \bar{u} \Lambda \mathcal{D} \mathcal{U} \quad (3.20)$$

En el límite asintótico, $\Lambda/\zeta \rightarrow \infty$,

$$Y \approx \left(\frac{\zeta}{\bar{u} \Lambda} \right)^{\Delta_s/\nu} \rightarrow 0 \quad (3.21)$$

y se recupera, por la Ecuación (3.16), el comportamiento asintótico de las expresiones en (3.22), tal y como ha sido desarrollado en detalle por Tang *et al* [29]. En el límite $(\Lambda \bar{u}/\zeta) \rightarrow 0$, $Y \rightarrow 1$ y se recupera la expansión clásica definida por (3.11).

$$\begin{aligned} \chi &= \Gamma_0 \varepsilon^{-\gamma} (1 + \Gamma_1 \varepsilon^{\Delta_s} + \dots) \\ \varphi &= \pm B_0 \varepsilon^{\beta} (1 + B_1 \varepsilon^{\Delta_s} + \dots) \end{aligned} \quad (3.22)$$

donde las amplitudes Γ_0 y B_0 representan el límite asintótico crítico y Γ_1 y B_1 son correcciones a este comportamiento. $\gamma = 1.239 \pm 0.002$ y $\beta = 0.325 \pm 0.002$ [31,27] para la universalidad Ising 3D. Los valores de Campo Medio son $\gamma = 1$, $\beta = 1/2$ y $\Delta_s = 0$.

En la región de una fase, las funciones de cruce para el inverso de la susceptibilidad y para la longitud de correlación en campo cero vienen dadas, respectivamente, por

$$\chi^{-1} = c_p^2 c_t \varepsilon Y^{(\gamma-1)/\Delta_s} (1+y) \quad (3.23)$$

$$\xi = v_0^{1/3} \zeta^{-1} = v_0^{1/3} \left[c_t \varepsilon Y^{(2\nu-1)/\Delta_s} \right]^{-1/2} \quad (3.24)$$

donde y es una función de corrección, con origen en el término de “kernel”, definida por

$$y = \frac{u^* v}{2\Delta_s} \left\{ 2 \left(\frac{\zeta}{\Lambda} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{\Lambda}{\zeta} \right)^2 \right] \left[\frac{v}{\Delta_s} + \frac{(1-\bar{u})Y}{1-(1-\bar{u})Y} \right] - \frac{2\nu-1}{\Delta_s} \right\}^{-1} \quad (3.25)$$

El cálculo de las expresiones correspondientes a la región de dos fases es más complejo, ya que es necesario aplicar las condiciones de equilibrio de fases [28]. Como el desarrollo de Landau es simétrico, se puede eliminar dicha simetría en el parámetro de orden considerando ϕ en la Ecuación (3.10) como $1/2$ de $\Delta\Phi$. Este parámetro de orden ($1/2\Delta\Phi$) para la coexistencia puede obtenerse de una manera sencilla aplicando la condición [29]

$$\left(\frac{\partial \Delta \tilde{\Phi}}{\partial M} \right)_t = 0 \quad (3.26)$$

Esta ecuación puede resolverse analíticamente si se desprecia la derivada implícita (a través de la relación de ζ^2 con M) de la función de cruce Y respecto a M , así como el término de “kernel”, que en la práctica no contribuye de manera significativa al parámetro de orden [28]. La solución explícita para el parámetro de orden reescalado de la Ecuación (3.10) a lo largo de la línea de coexistencia de fases viene dada por

$$\left(\frac{\Delta\phi}{2} \right)^2 = \frac{M^2}{c_p^2} = \frac{6c_t \varepsilon}{c_p^2 u^* \bar{u} \Lambda} Y^{(2\beta-1)/\Delta_s} \quad (3.27)$$

con

$$\zeta^2 = 2c_t \varepsilon Y^{(2\nu-1)/\Delta_s} \quad (3.28)$$

Las Ecuaciones (3.10), (3.27) y (3.28), aunque no exactas, constituyen una aproximación razonable al comportamiento de cruce del parámetro de orden. Cerca del punto crítico, la Ecuación (3.27) se reduce a (3.22) (para ϕ); lejos, se recupera, a través de (3.27), el resultado clásico

$$M^2 = \frac{6c_t}{u^* \bar{u} \Lambda} \varepsilon \quad (3.29)$$

Tabla 3.5. Expresiones de la Teoría de Anisimov y Sengers para los límites de Campo Medio y asintótico. Y , función de cruce; χ , susceptibilidad; ξ , longitud de correlación; φ , parámetro de orden.

Campo medio $(\Lambda/\zeta) \ll 1$	Límite asintótico $(\Lambda/\zeta) \gg 1$
$Y = 1 - \frac{\bar{u}\Lambda^2/2}{c_t \varepsilon \left[1 + \bar{u}(\nu/\Delta_s - 1) \right]}$	$Y = \left(\frac{\sqrt{c_t}}{\bar{u}\Lambda} \right)^{2\Delta_s} \varepsilon \Delta_s \left[1 - 2\Delta_s(1 - \bar{u}) \left(\frac{\sqrt{c_t}}{\bar{u}\Lambda} \right)^{2\Delta_s} \varepsilon \Delta_s \right]$
$\chi = a_0^{-1}(\varepsilon - \varepsilon_s)^{-1}$ $a_0 = c_t c_\rho^{-2}$ $\varepsilon_s \approx \frac{\bar{u}\Lambda^2(\gamma - 1 - \bar{u}\nu/2)}{2c_t \Delta_s \left[1 + \bar{u}(\nu/\Delta_s - 1) \right]}$	$\chi = \Gamma_0 \varepsilon^{-\gamma} (1 + \Gamma_1 \varepsilon^{\Lambda_s} + \dots)$ $\Gamma_0 = \left(\frac{\bar{u}\Lambda}{\sqrt{c_t}} \right)^{2(\gamma-1)} \frac{(1 + \bar{u}\nu/2)^{-1}}{a_0}$ $\Gamma_1 = 2 \left(\gamma - 1 + \frac{\bar{u}\nu\Delta_s}{2 + \bar{u}\nu} \right) (1 - \bar{u}) \left(\frac{\sqrt{c_t}}{\bar{u}\Lambda} \right)^{2\Delta_s}$
$\xi = \bar{\xi}_0 (\varepsilon - \varepsilon_s)^{-1/2}$ $\bar{\xi}_0 = \left(\frac{c_0}{a_0} \right)^{1/2} = \nu_0^{1/3} c_t^{1/2}$	$\xi = \xi_0 \varepsilon^{-\nu} (1 + \xi_1 \varepsilon^{\Lambda_s})$ $\xi_0 = \bar{\xi}_0 \left(\frac{\bar{u}\Lambda}{\sqrt{c_t}} \right)^{2\nu-1}$ $\xi_1 = (2\nu - 1)(1 - \bar{u}) \left(\frac{\sqrt{c_t}}{\bar{u}\Lambda} \right)^{2\Delta_s}$
$\varphi = \pm \bar{B}_0 \varepsilon - \varepsilon_s ^{1/2}$ $\bar{B}_0 = \left(\frac{6a_0}{u_0} \right)^{1/2} = c_\rho^{-1} \left(\frac{6c_t}{\bar{u}\bar{u}\Lambda} \right)^{1/2}$ $\varepsilon_s \approx \frac{\bar{u}\Lambda^2(1 - 2\beta)}{2c_t \Delta_s \left[1 + \bar{u}(\nu/\Delta_s - 1) \right]}$	$\varphi = \pm B_0 \varepsilon ^\beta (1 + B_1 \varepsilon ^{\Lambda_s} + \dots)$ $B_0 = b_0 \left(\frac{c_t}{\bar{u}\Lambda} \right)^{2\Delta_s} \frac{(\bar{u}\Lambda)^{1/2}}{c_\rho}; (b_0 \approx 2.98)$ $B_1 = b_1 \left(\frac{c_t^{1/2}}{\bar{u}\Lambda} \right)^{2\Delta_s} (1 - \bar{u}); (b_1 \approx 0.531)$

A medida que el sistema se aleja del punto crítico, este modelo de cruce predice una variación continua desde universalidad tipo Ising asintóticamente cerca del punto crítico, a comportamiento Campo Medio lejos de la transición. Esta variación está controlada por el factor (Λ/ζ) o, lo que es lo mismo, la relación entre la longitud de correlación y la longitud característica del sistema (estructura mesoscópica), ξ_D , ξ/ξ_D . A modo de ejemplo, se indican en la Tabla 3.5 las expresiones del modelo en el límite de Campo Medio y en el límite asintótico. Como puede observarse, las expresiones para la susceptibilidad y longitud de correlación de cruce en la región monofásica, y para el parámetro de orden en la región de dos fases, muestran comportamiento tipo Ising asintóticamente cerca del punto crítico, mientras que se recuperan las expresiones clásicas lejos del punto de transición. Debido a las fluctuaciones críticas, la posición de la temperatura crítica del sistema (T_c) se encuentra desplazada respecto a la

temperatura de Campo Medio, \bar{T}_c . Este desplazamiento, definido como $\varepsilon_s = (\bar{T}_c - T_c)/T$, puede evaluarse a través del inverso de la susceptibilidad o del parámetro de orden, siendo proporcional a la combinación de los dos parámetros de cruce, $(\bar{u}\Lambda^2 c_t)$, mientras que las amplitudes críticas lo son al producto $(\bar{u}\Lambda)$.

Para valores elevados del parámetro Λ (efectos de corte prácticamente despreciables o, lo que es lo equivalente, si no se considera la estructura microscópica de la materia), la función de cruce viene dada por

$$1 - (1 - \bar{u})Y = \left(\frac{\bar{u}\Lambda}{\varepsilon} \right) Y^{\nu/\Delta_s} \quad (3.30)$$

En esta aproximación, los dos parámetros del cruce, \bar{u} y Λ , se convierten en un único parámetro, $(\bar{u}\Lambda)$, relacionado con el número de Ginzburg, N_G [7]

$$N_G = g_0 \frac{(\bar{u}\Lambda)^2}{c_t} = g_0 \frac{u_0^2 v_0^2}{a_0^4 \bar{\xi}_0^6} \quad (3.31)$$

con $g_0 \approx 0.031$, y siendo $\bar{\xi}_0$ la amplitud de la longitud de correlación en el límite de Campo Medio.

Anisimov *et al* [7] han demostrado que con el modelo de cruce con un parámetro único, basado en la Teoría del Grupo de Renormalización, se obtiene un comportamiento de cruce para la energía libre similar a aquellos basados en el desarrollo en d (dimensión espacial, ver *Capítulo 1, Período Moderno*) [30] y en la Teoría de Campo [31], cuando los efectos de corte no se tienen en cuenta. En el modelo del parámetro único, si la constante de acoplamiento reescalada, $u_0 / \Lambda c_p^4$, es inferior a u^* (valor de la constante de acoplamiento para el punto fijo de la Teoría del Grupo de Renormalización), de manera que $\bar{u} = u_0 / \Lambda c_p^4 u^* < 1$, el comportamiento de Campo Medio se recupera en el límite $(\bar{u}\Lambda/\varepsilon) \ll 1$ y está controlado por un punto fijo Gaussiano, en el cual $(\bar{u}\Lambda) = 0$. En fluidos simples, la longitud inversa de corte (Λ) es del orden de la unidad (la longitud característica ξ_D es aproximadamente igual al tamaño molecular, $v_0^{1/3}$). Esta es la razón por la cual, en sistemas con interacciones de corto alcance, el cruce al comportamiento clásico no ha concluido en la región crítica, donde ξ tiene siempre un valor elevado y las fluctuaciones críticas siguen siendo importantes hasta una temperatura a la cual las correcciones al comportamiento clásico ya están presentes, por lo que no se alcanza el valor $\gamma=1$.

Si $\bar{u} \geq 1$, la escala del cruce no puede ser definida mediante un único parámetro. Para $\bar{u} = 1$, todos los términos de corrección del desarrollo de Wegner desaparecen, y los exponentes críticos efectivos en todo el intervalo crítico tienen el mismo valor que los correspondientes al modelo Ising. En el caso de $\bar{u} > 1$, el exponente crítico efectivo de la susceptibilidad cuando el punto crítico se aproxima desde la región de una fase viene definido por (3.32); en el modelo de parámetro único, γ_{eff} aumenta al alejarse el sistema del punto crítico (correcciones de Wegner negativas), y el cruce a comportamiento de Campo Medio tampoco tiene lugar.

$$\gamma_{eff} = - \left(\frac{\partial \ln \chi}{\partial \ln \varepsilon} \right) \quad (3.32)$$

Un análisis riguroso del modelo esférico condujo a Nicoll y Bhattacharjee [13] a sustituir el producto $\bar{u} \Lambda / \varsigma$ en (3.30) por $\bar{u}(1 + \Lambda^2 / \varsigma^2)^{1/2}$, lo que conduce a la Ecuación (3.18). En este modelo mejorado, los dos parámetros de cruce, \bar{u} y Λ , son autónomos, controlando por tanto el cruce de manera independiente; el comportamiento de Campo Medio se recupera en el límite $(\Lambda / \varsigma) \ll 1$. Físicamente, esto significa que ς no es proporcional a la longitud de correlación ξ , sino sólo a aquella parte de ξ asociada a las fluctuaciones críticas, que debería desaparecer lejos del punto crítico.

Cuando $\bar{u} < 1$, lo que sucede en fluidos simples [7], la modificación de la función de cruce no tiene apenas importancia: el cruce sigue siendo monótono y, en la práctica, no ha finalizado en la región crítica, debido al elevado valor de ξ y a que Λ es del orden de la unidad. En fluidos complejos, sin embargo, este parámetro de cruce (Λ) no está necesariamente relacionado con una longitud de corte microscópica, sino con otra longitud asociada a una escala superior al tamaño molecular [3,17,32]. Si Λ es pequeño (la longitud ξ_D es elevada), el comportamiento no asintótico del modelo de cruce, tal y como ha sido descrito por las Ecuaciones (3.18), (3.23) y (3.25) implica que en la región crítica el cruce a Campo Medio es posible, incluso si $\bar{u} \geq 1$ [16]. En este caso, el cruce no es monótono, puesto que está controlado por dos parámetros de cruce independientes: $\bar{u} > 1$ es responsable del valor negativo de la primera corrección de Wegner, provocando el aumento del exponente efectivo de la susceptibilidad al aumentar la temperatura reducida del sistema (ε); un valor pequeño de Λ tiene como efecto la disminución de dicho exponente efectivo, llevándolo al valor de Campo Medio, $\gamma = 1$, con un incremento superior de ε . Si Λ es lo suficientemente pequeño, es posible

recuperar el comportamiento asintótico puro de Campo Medio para $\varepsilon \ll 1$, incluso para $\bar{u} \geq 1$, es decir, para fuerzas intermoleculares de corto alcance [3,32].

Siguiendo y ampliando la breve introducción del Capítulo 1, *Teoría de Anisimov y Sengers*, es importante destacar de nuevo la diferencia física entre aproximar el comportamiento de Campo Medio asociado a fuerzas intermoleculares de largo alcance en sistemas simples (pequeño c_t y, como consecuencia, pequeño \bar{u} , siendo Λ del orden de la unidad) y la aproximación con pequeño $\Lambda / c_t^{1/2}$ (ξ_D / ξ_0 elevado, aunque \bar{u} no necesariamente pequeño). En ambos casos, el número de Ginzburg es pequeño. El primer ejemplo es el cruce convencional a comportamiento crítico de Campo Medio. El cruce completo en este caso se ha observado en modelos Ising 3D con una amplia variedad de intervalos de interacción, estudiados mediante simulación [33]. El segundo caso de pequeño, o incluso despreciable, Λ corresponde a la aproximación a un tipo especial de Campo Medio, denominado Campo Medio multicrítico. Un caso típico de esta situación lo constituye el cruce a un punto tricrítico en polímeros [28]. Asimismo, esta misma situación puede producirse en algunas disoluciones iónicas [34]

Análisis de los resultados experimentales

Las disoluciones 3MP+H₂O+NaBr constituyen un sistema ternario por lo que es necesario considerar la renormalización de Fisher, expresando la escala de temperatura experimental, $\varepsilon(X)$, como función de la escala de temperatura teórica, $\varepsilon'(\mu)$

$$\frac{\varepsilon(X)}{\varepsilon_2} = \left(\frac{\varepsilon'(\mu)}{\varepsilon_2} \right)^{1-\alpha} \left[1 + \left(\frac{\varepsilon'(\mu)}{\varepsilon_2} \right)^\alpha \right] \quad (3.33)$$

donde

$$\varepsilon_2 = \left[A_0 X(1-X) \left(\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dX} \right) \right] \quad (3.34)$$

siendo X la concentración de NaBr, μ el potencial químico, $A_0 = 0.18 \nu_0 / \xi_0^3$. Los valores de (dT_c/dX) se han tomado de [3].

Se han ajustado los datos experimentales de χ y ξ a la Teoría de Anisimov y Sengers. Puesto que a partir de la Ecuación (3.23) se obtiene la susceptibilidad en unidades arbitrarias, se ha añadido una constante de ajuste, C_χ , que multiplica la expresión teórica de χ . Los parámetros Λ , \bar{u} , c_t y C_χ que mejor ajustan los resultados experimentales se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla. 3.6. Parámetros de la teoría de transición de Anisimov y Sengers que mejor ajustan la susceptibilidad osmótica y la longitud de correlación. C_χ^{-1} , constante arbitraria que multiplica la expresión teórica de χ con objeto de escalarla con los valores experimentales, que se dan en unidades arbitrarias.

Muestra	C_χ^{-1}	Λ	\bar{u}	c_t
S3	1143	0.187	2.02	1.614
S4	631	0.111	2.68	0.662
S5	440	0.046	2.07	0.396

Los resultados experimentales obtenidos pueden ajustarse con los mismos valores de Λ y \bar{u} que Jacob *et al* [3]. El aumento en el contenido de sal provoca la disminución de c_t y Λ . Este último caso está asociado a un menor tamaño de la región dominada por las fluctuaciones y, por tanto, el régimen crítico asintótico resulta menos accesible al estudio experimental. \bar{u} determina la forma de la transición; valores $\bar{u} > 1$ confirman un cruce no monótono Ising - Campo Medio. Como en el caso Jacob *et al* [3], no se ha observado dependencia de \bar{u} con X .

Con la Teoría de Anisimov y Sengers es posible ajustar simultáneamente la longitud de correlación y la susceptibilidad, sin errores sistemáticos de ajuste, por lo que se mejoran los resultados obtenidos con el desarrollo de Wegner. Es importante recordar en este punto cómo este desarrollo, por una parte, sólo era capaz de ajustar *parcialmente* la longitud de correlación, *parcialmente* puesto que ha sido necesario el concurso de datos de viscosidad para, mediante un ajuste simultáneo, obtener los parámetros correspondientes y, por otra, no pudieron ajustarse los datos de susceptibilidad. La Teoría de Anisimov y Sengers es capaz, de esta manera, de dar un marco común a susceptibilidad y longitud de correlación, proporcionando un buen ajuste para la primera y dando unos resultados para la longitud de correlación coherentes con los obtenidos con el ajuste simultáneo de ξ con la viscosidad. En este sentido, amplía y mejora Wegner.

En la Figura 3.15 se muestran los ajustes a la teoría de transición de Sengers - Anisimov obtenidos para χ (como se acaba de señalar, en el caso de la longitud de correlación, no existen diferencias significativas respecto a los resultados mostrados en la Figura 3.20 correspondiente al ajuste al desarrollo de Wegner). En las Figuras 3.16, 3.17 y 3.18 se muestran las desviaciones relativas obtenidas con el ajuste al desarrollo de Wegner y la teoría de cruce para las tres muestras críticas.

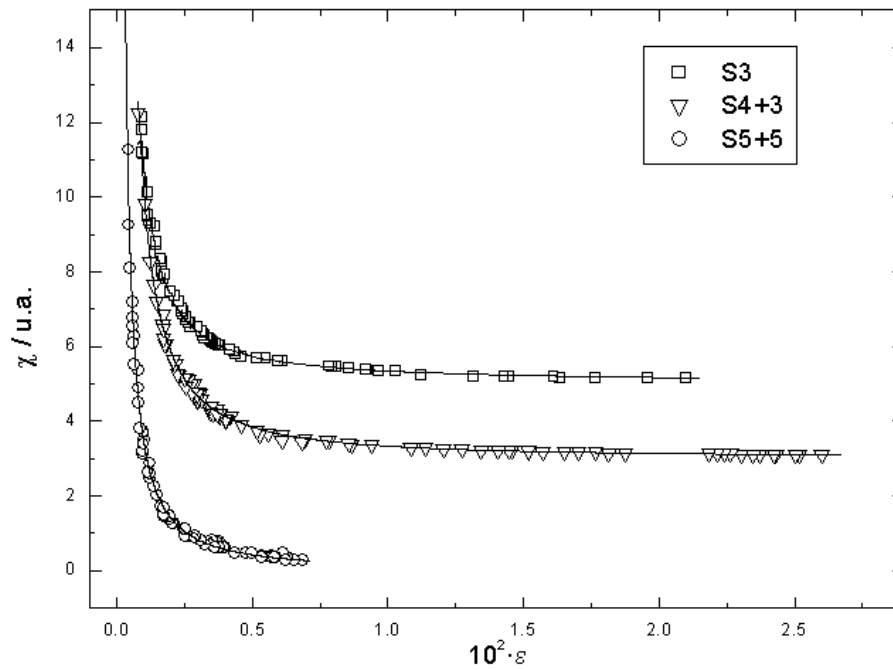


Figura 3.15. Valores experimentales de la susceptibilidad osmótica (χ , símbolos) y valores calculados con la Teoría de Anisimov y Sengers (líneas continuas). Las curvas de las distintas muestras han sido desplazadas en el eje de χ la cantidad indicada en el recuadro interior. ε , temperatura reducida.

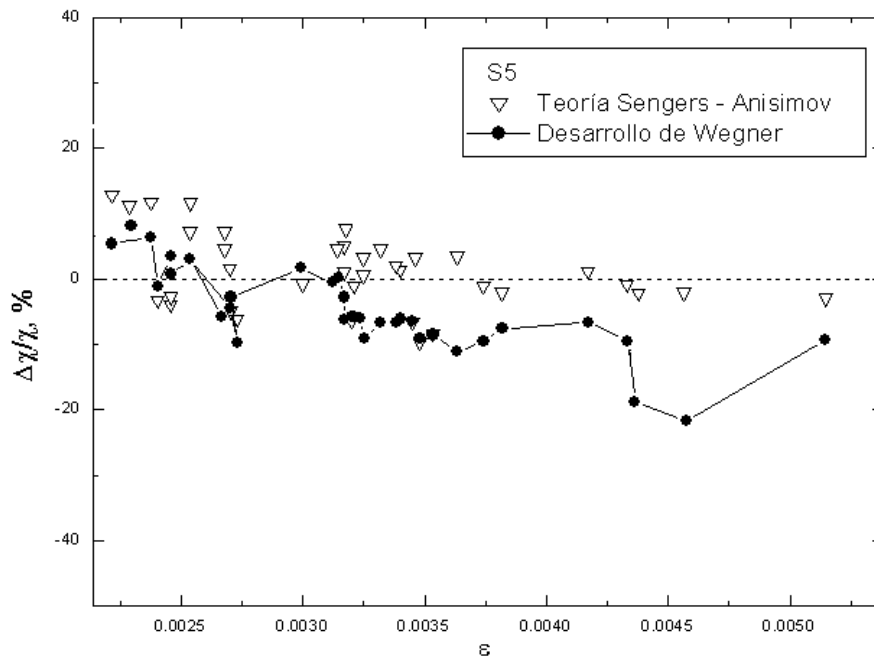


Figura 3.16. Desviaciones relativas de los ajustes realizados para la susceptibilidad osmótica. Muestra S5. Símbolo+línea, ajustes al desarrollo de Wegner (Figura 3.9); símbolos, ajustes a la Teoría de Anisimov - Sengers (Figura 3.15). ε , temperatura reducida.

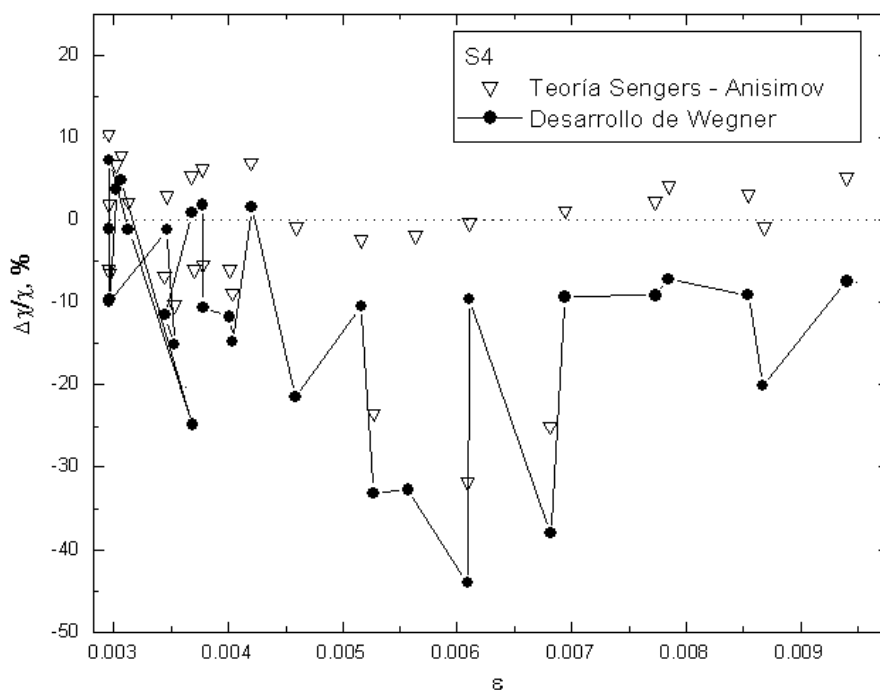


Figura 3.17. Desviaciones relativas de los ajustes realizados para la susceptibilidad osmótica. Muestra S4. Símbolo+línea, ajustes al desarrollo de Wegner (Figura 3.9); símbolos, ajustes a la Teoría de Anisimov - Sengers (Figura 3.15). ϵ , temperatura reducida.

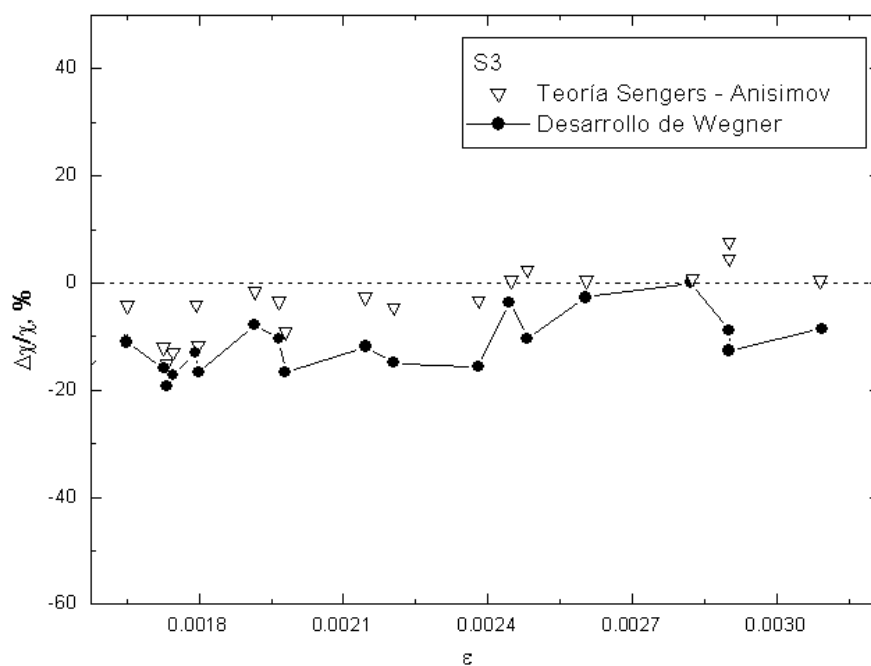


Figura 3.18. Desviaciones relativas de los ajustes realizados para la susceptibilidad osmótica. Muestra S3. Símbolo+línea, ajustes al desarrollo de Wegner (Figura 3.9); símbolos, ajustes a la Teoría de Anisimov - Sengers (Figura 3.15). ϵ , temperatura reducida.

La Figura 3.19 muestra la dependencia con la temperatura del exponente crítico efectivo (γ_{eff}) para las tres muestras críticas estudiadas, que claramente confirman las conclusiones cualitativas discutidas anteriormente. En esta figura se ha empleado la escala de temperatura experimental. La temperatura de cruce (t_x) coincide con los puntos de inflexión de las curvas en la Figura 3.19, y representa el punto en el cual la longitud de correlación iguala a la longitud mesoscópica característica del sistema. Como puede observarse, t_x disminuye fuertemente con el incremento en la concentración de sal ($t_x=0.0062$ para $X=0.16$ y 0.0174 para $X=0.15$) aunque, contrariamente a los resultados de [4], esta transición apenas se observa para $X=0.14$. En cualquier caso, puede concluirse que el valor de $\xi(t_x)$ aumenta con el contenido de sal y, por lo tanto, apoya la sugerencia de Jacob *et al* [3] sobre la longitud interna del sistema que aumenta con el contenido en sal. Este hecho está en acuerdo con los experimentos SAXS de Jacob *et al* [35]. La Figura 3.20 muestra el exponente crítico efectivo ν_{eff} . La tendencia cualitativa es similar a la mostrada para γ_{eff} , aunque en este caso las diferencias entre las muestras con $X=0.14$ y 0.15 parecen ser menores.

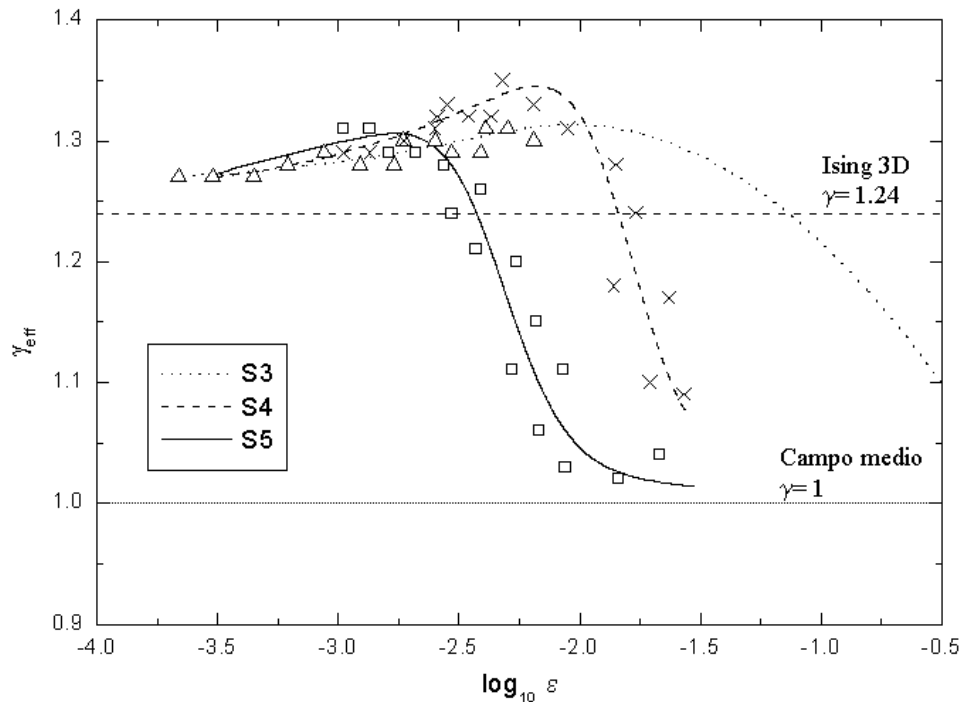


Figura 3.19. Exponente crítico efectivo γ_{eff} de la susceptibilidad. Los puntos han sido calculados a partir de ajustes de *spline* a los datos experimentales. Las líneas corresponden a los ajustes a la Teoría de Anisimov - Sengers. ϵ , temperatura reducida.

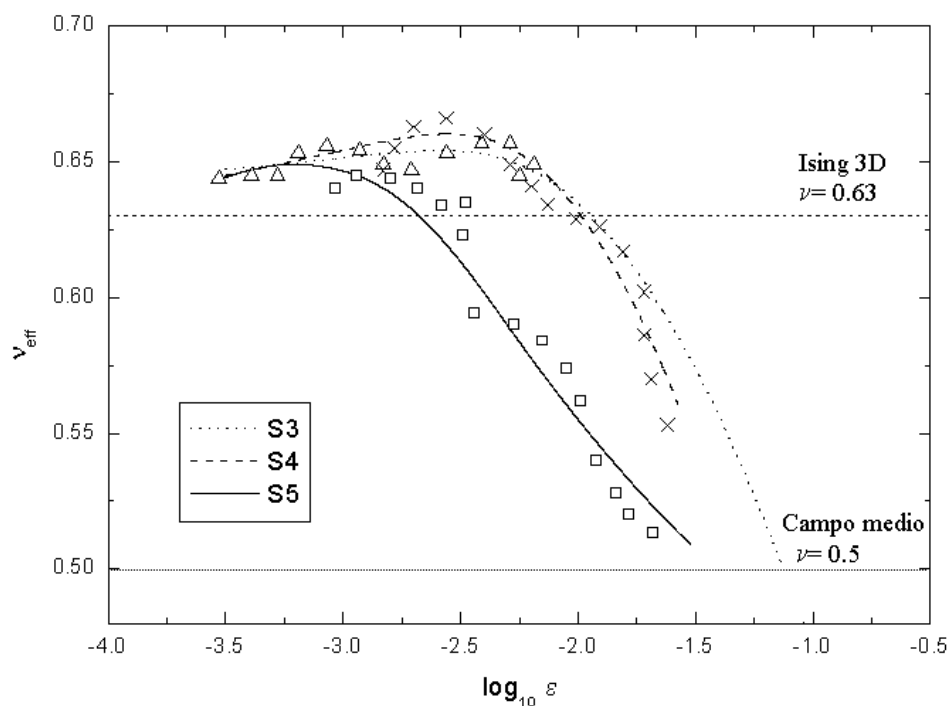


Figura 3.20 Exponente crítico efectivo ν_{eff} de la longitud de correlación. Los puntos han sido calculados a partir de ajustes de spline a los datos experimentales. Las líneas corresponden a los ajustes a la Teoría de Anisimov - Sengers ϵ , temperatura reducida.

Los resultados de susceptibilidad y longitud de correlación obtenidos a partir de los datos de dispersión de luz indican que el sistema 3MP + agua + NaBr muestra un cruce no monótono de comportamiento tipo Ising a comportamiento de Campo Medio. Los resultados experimentales no pueden describirse con un desarrollo de Wegner dentro de la incertidumbre experimental. Sin embargo, la Teoría de Sengers y Anisimov explica correctamente los resultados experimentales y sugiere que en este sistema existe una longitud mesoscópica que compite con la longitud de correlación de las fluctuaciones de composición.

REFERENCIAS

- 1 A. Compostizo, C. Martín, R. G. Rubio, A. Crespo-Colín, Chem. Phys. **212**, 301 (1996)
 - 2 M. A. Anisimov, *Critical Phenomena in Liquids and Liquids Crystals*, Gordon & Beach, Philadelphia (1991)
 - 3 J. Jacob, A. Kumar, M. A. Anisimov, A. A. Povodyrev, J. V. Sengers, Phys. Rev. E **58**, 2188 (1998)
 - 4 J. V. Sengers, J. M. H. Levelt Sengers, Annu. Rev. Phys. Chem. **37**, 189 (1986)
 - 5 A. J. Liu, M. E. Fisher, Physica A **156**, **35** (1989)
 - 6 S. Y. Zinn, M. E. Fisher, Physica A, **226**, **168** (1996)
 - 7 M. A. Anisimov, S. B. Kiselev, J. V. Sengers, S. Tang, Physica A **188**, 487 (1992)
 - 8 M. A. Anisimov, J. V. Sengers, *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, editado por J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, H. J. White, Jr (Elsevier, Amsterdam, 2000)
 - 9 P. C. Albright, Z. Y. Chen, J. V. Sengers, Phys. Rev. B **36**, 877 (1987)
 - 10 M. A. Anisimov, J. V. Sengers, *Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications*, editado por E. Kiran, P. G. Debenedetti y C. J. Peters (Kluwer, Dordrecht, 2000)
 - 11 J. F. Nicoll, Phys. Rev. A **24**, 2203 (1981)
 - 12 Z. Y. Chen, P. C. Albright, J. V. Sengers, Phys. Rev. A **41**, 3161 (1990)
 - 13 J. F. Nicoll, J. K. Bhattacharjee, Phys. Rev. B **23**, 389 (1981)
 - 14 J. F. Nicoll, P. C. Albright, Phys. Rev. B **31**, 4576 (1985)
 - 15 V. A. Agayan, M. A. Anisimov, J. V. Sengers, Phys. Rev. E **64**, 026125 (2001)
 - 16 M. A. Anisimov, A. A. Povodyrev, V. D. Kulikov, J. V. Sengers, Phys. Rev. Lett. **76**, 4095 (1996)
 - 17 Y. B. Melnichenko, M. A. Anisimov, A. A. Povodyrev, G. D. Wignall, J. V. Sengers, W. A. Van Hook, Phys. Rev. Lett. **79**, 5266 (1997)
 - 18 M. A. Anisimov, E. E. Gorodetskii, V. D. Kulikov, J. V. Sengers, Phys. Rev. E **51**, 1199 (1995)
 - 19 M. A. Anisimov, J. V. Sengers, *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, editado por J. V. Sengers, M. B. Ewing, R. F. Kayser, C. J. Peters, H. J. White, Jr. (Elsevier, Amsterdam, 2000)
 - 20 A. Z. Patashinskii, V. L. Pokrovskii, *Fluctuation Theory of Phase Transitions* (Pergamon, Oxford, 1979)
 - 21 M. Lifshitz, J. Dudowics, K. F. Freed, J. Chem. Phys. **100**, 3957 (1994)
 - 22 A. J. Liu, M. E. Fisher, J. Stat. Phys. **58**, 431 (1990)
 - 23 J. C. Le Guillou, J. Zinn – Justin, J. Phys. (Paris) **48**, 19 (1987)
 - 24 R. Guida, J. Zinn-Justin, J. Phys. A **31**, 8103 (1998)
 - 25 M. Campostrini, A. Pelissetto, P. Rossi, E. Vicari, Phys. Rev. E **60**, 3526 (1999)
 - 26 Z. Y. Chen, A. Abbaci, S. Tang, J. V. Sengers, Phys. Rev. A **42**, 4470 (1990)
 - 27 C. Banguls, C. Bervillier, D. I. Meiron, B. C. Nickel, Phys. Rev. E **35**, 3585 (1987)
 - 28 A. A. Povodyrev, M. A. Ansimov, J. V. Sengers, Physica A **264**, 345 (1999)
 - 29 S. Tang, J. V. Sengers, Z. Y. Chen, Physica A, **179**, 344 (1991)
-

- 30 M. Y. Belyakov, S. B. Kiselev, *Physica A*, **74** (1992)
- 31 C. Bagnuls, C. Bervillier, *Phys. Rev. B* **32**, 7209 (1985)
- 32 J. Jacob, A. Kumar, M. A. Anisimov, A. A. Povodyrev, J. V. Sengers, *Phys. Rev. E* **59**, 1283 (1999)
- 33 M. A. Anisimov, E. Luijten, V. A. Agayan, J. V. Sengers, K. Binder, *Phys. Lett. A* **264**, 63 (1999)
- 34 M. A. Anisimov, J. Jacob, A. Kumar, V.A. Agayan, J. V. Sengers, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2336 (2000)
- 35 J. Jacob, A. Kumar, S. Asokan, D. Sen, R. Chitra, S. Mazumber, *Chem. Phys. Lett.* **304**, 180 (1999)

4

PROPIEDADES DINÁMICAS

**Viscosidad, dispersión de luz dinámica,
conductividad y resonancia magnética nuclear**

4

PROPIEDADES DINÁMICAS

VISCOSIDAD

Conocida la densidad de las muestras, se procede a la obtención de su viscosidad, tal y como se ha señalado en el Capítulo 2, *Viscosidad* (Ecuación 2.5). En la Figura 4.1 se muestran los resultados obtenidos para las tres muestras críticas estudiadas.

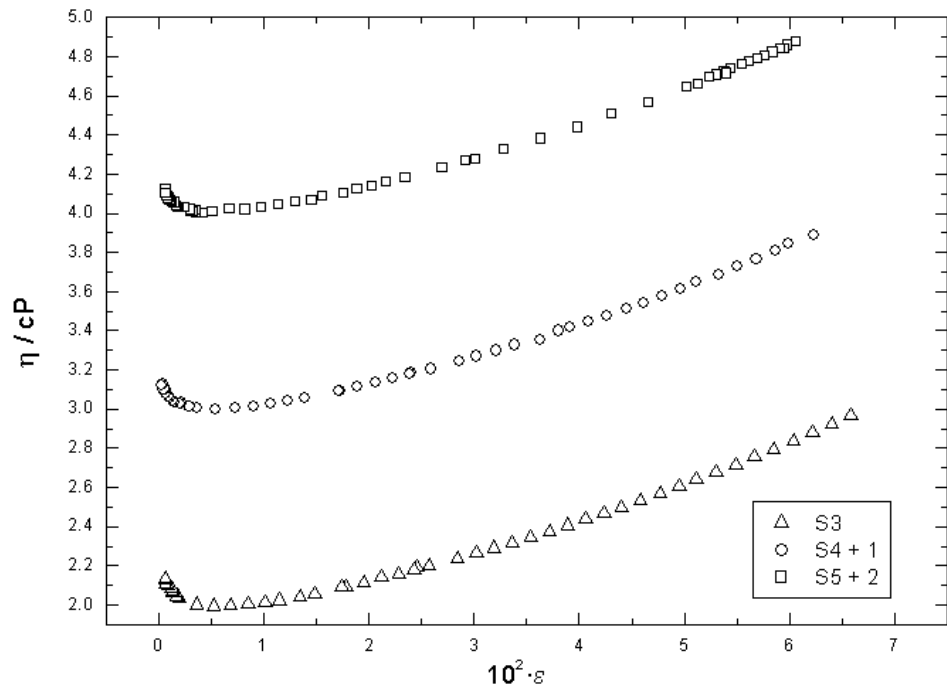


Figura 4.1. Viscosidad (η) de las tres muestras críticas. Las viscosidad de las muestras S4 y S5 se encuentra desplazada en el eje y en la cantidad indicada en el recuadro inferior derecho. ϵ , temperatura reducida.

Tal como se indicó en el Capítulo 3, *Longitud de correlación*, los resultados de longitud de correlación y viscosidad han sido ajustados simultáneamente. Previamente, sin embargo, ha sido necesario comprobar si la cizalla producida durante el ascenso y descenso de las muestras por el tubo capilar del viscosímetro afecta a los valores de viscosidad obtenidos.

CORRECCIÓN DE CIZALLA A LA VISCOSIDAD

Aunque los fluidos no críticos se convierten en no newtonianos únicamente cuando la velocidad de cizalla es suficientemente elevada, en el caso de sistemas críticos la situación no es tan sencilla. Fluidos simples y mezclas de moléculas pequeñas suelen responder linealmente a gradientes de cizalla externos, por lo que pueden considerarse fluidos newtonianos, para los que la viscosidad es independiente de la velocidad de cizalla [3]. Esta respuesta lineal es debida a que la longitud de correlación es del orden del tamaño molecular, mientras que la velocidad media local es prácticamente constante a esta escala. Sin embargo, cerca del punto crítico, la longitud de correlación diverge y los efectos no lineales pueden ser significativos. La respuesta lineal de la viscosidad en las proximidades del punto crítico es superior a la esperada por la extrapolación de la zona no crítica. Este aumento está causado por el acoplamiento entre los modos de las fluctuaciones de concentración con mayores vectores de onda, que son excitados en la región crítica [3].

La interacción entre los modos de fluctuaciones de concentración y el gradiente de velocidad (cizalla) debe tenerse en cuenta en todas aquellas situaciones en las que el tiempo de relajación (τ) de la dinámica de las fluctuaciones de concentración y la velocidad de cizalla (S) son del mismo orden ($\tau S \geq 1$) [1]. El tiempo de relajación viene dado por [2]

$$\tau \approx \frac{6\pi\xi^3}{k_B T} \quad (4.1)$$

donde η es la viscosidad, ξ la longitud de correlación, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. De (4.1) se deduce que el tiempo de relajación diverge a medida que el sistema se acerca al punto crítico, mientras que la velocidad de cizalla se modifica muy poco.

El intervalo de temperatura en el cual pueden observarse efectos de cizalla, $|T_s - T_c|$, donde T_s es la temperatura en la que existen efectos de cizalla y T_c la temperatura crítica, viene dado por [2]

$$\frac{|T_s - T_c|}{T_c} \approx \left[\frac{6\pi\xi_0^3 S}{k_B T} \right]^{\frac{1}{3\nu}} \quad (4.2)$$

siendo ξ_0 la amplitud de la longitud de correlación (Ecuación 2.18).

En las cercanías del punto crítico, la velocidad de cizalla produce dos efectos: un descenso de la viscosidad y un cambio en la temperatura crítica. El cambio en la viscosidad viene dado por [3,4]

$$\eta(S=0) = \frac{\eta(S)}{[1 - \Delta(\lambda_s)]} \quad (4.3)$$

$$\text{donde } \lambda_s = \frac{\eta \xi^3 S}{k_B T} \text{ y } \Delta(\lambda_s) = \begin{cases} 0.0214 + 0.0266(\log \lambda_s) + 0.0078(\log \lambda_s)^2 & \text{para } 0.1 < \lambda_s < 20 \\ \frac{8}{45\pi^2} \ln\left(\frac{\lambda_s}{0.45}\right) & \text{para } \lambda_s > 20 \end{cases}$$

En un viscosímetro capilar, la velocidad de cizalla cambia durante la medida, por lo que en los cálculos se emplea una velocidad efectiva, S_{eff} , definida como

$$S_{\text{eff}} = \frac{4}{15} \frac{\rho g \langle \Delta h \rangle r}{\eta L} \quad (4.4)$$

siendo ρ la densidad de la mezcla, r el radio del capilar y L su longitud, g es la aceleración de la gravedad y $\langle \Delta h \rangle$ el valor medio de la altura del menisco del fluido durante la medida.

El cambio en la temperatura crítica puede calcularse a través de [5,6,7]

$$T_c(S) = \frac{T_c(S=0)}{1 \pm 0.0832 \left(\frac{16\eta \xi_0^3 S}{k_B T} \right)^{0.53}} \quad (4.5)$$

donde el signo “+” aplica cuando el sistema tiene una temperatura consoluta inferior; el “-”, cuando la temperatura crítica es consoluta superior.

Asimismo, el cambio en la temperatura crítica produce un cambio en la longitud de correlación

$$\xi = \xi_0 \left| \frac{\frac{T}{1 \pm 0.0832 \left(\frac{16\eta \xi_0^3 S}{k_B T} \right)^{0.53}} - T_c(S=0)}{T_c(S=0)} \right|^{-\nu} \quad (4.6)$$

El procedimiento para realizar la corrección, en caso de ser necesaria, implica el cálculo de la velocidad de cizalla del viscosímetro a partir de la Ecuación (4.4), para posteriormente aplicando (4.6) obtener la longitud de correlación que se utilizará en (4.3) para corregir la viscosidad.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la Figura 4.2. se muestra el producto del tiempo de relajación (τ) y la velocidad de cizalla (S) para las tres muestras estudiadas en función de la temperatura reducida. En la Tabla 4.1 se muestra la temperatura reducida experimental más cercana al punto crítico (ε_{\min} experimental) y la temperatura reducida a partir de la cual son necesarias las correcciones de cizalla ($\varepsilon_{\text{cizalla}}$, Ecuación (4.2)). Esto significa que, a la temperatura más cercana a la crítica alcanzada experimentalmente, las fluctuaciones de concentración son inferiores al tamaño necesario para que la cizalla modifique su estructura. Por lo tanto, puede concluirse que en las muestras estudiadas no es necesario realizar la corrección de cizalla.

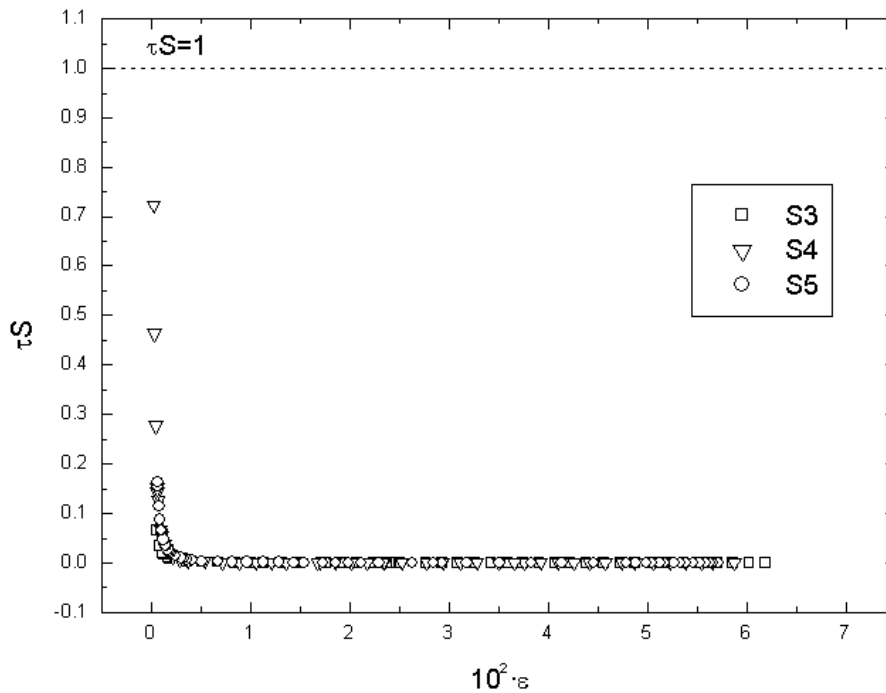


Figura 4.2. Producto tiempo de relajación (τ) – velocidad de cizalla (S) para las tres muestras estudiadas. Se muestra el límite $\tau S = 1$, a partir del cual las correcciones de cizalla son significativas. ε , temperatura reducida.

Tabla 4.1. Distancia al punto crítico, a partir de la cual son necesarias las correcciones de cizalla. $\varepsilon_{\min}(\text{experimental})$, temperatura reducida experimental más cercana al punto crítico; $\varepsilon(\text{cizalla})$, temperatura reducida a partir de la cual aparecen efectos de cizalla.

	ε (cizalla)	ε_{\min} (experimental)
S3	$1.44 \cdot 10^{-4}$	$6.12 \cdot 10^{-4}$
S4	$2.27 \cdot 10^{-4}$	$2.70 \cdot 10^{-4}$
S5	$2.45 \cdot 10^{-4}$	$6.42 \cdot 10^{-4}$

ANOMALÍA CRÍTICA DE LA VISCOSIDAD

Se retoma y desarrolla a continuación la introducción iniciada en el Capítulo 2, *Viscosidad*, sobre el tratamiento de la viscosidad en la proximidad de un punto crítico. En el estudio de la dependencia de la viscosidad con la temperatura, pueden distinguirse tres zonas principales, en función de la cercanía al punto crítico: comportamiento asintótico, comportamiento de cruce (*crossover*) y contribución no crítica, según estén más próximos o más alejados, respectivamente, de la temperatura crítica.

a) Comportamiento asintótico.

La teoría clásica de las propiedades de transporte asume que la viscosidad de fluidos puros o mezclas neutras binarias no está influida por las correlaciones de largo alcance cerca del punto crítico. En las cercanías del punto crítico, las predicciones del **Grupo de Renormalización** [8] y de la **Teoría de Acoplamiento de Modos** [9,10] para la divergencia de la viscosidad coinciden en señalar a la Ecuación (2.6) (ver Capítulo 2, *Viscosidad*) como una primera aproximación válida. Decimos *aproximación* porque, en ausencia de una teoría sobre el comportamiento crítico de la viscosidad y otras propiedades de transporte para fluidos con interacciones de largo alcance, se supone que estas teorías son válidas para mezclas iónicas. A efectos de claridad en la exposición se transcribe a continuación la Ecuación (2.6).

$$\eta(\varepsilon) = \eta_B(\varepsilon) \cdot (Q\xi)^{z_\eta} \quad (2.6)$$

siendo ξ la longitud de correlación que, en esta región asintótica, podría escribirse como $\xi = \xi_0 \varepsilon^{-\nu}$; ε , la temperatura reducida; ν , el exponente crítico de la longitud de correlación (ver Capítulo 3, *Longitud de correlación*, Ecuación 3.2); η , la viscosidad; η_B , la viscosidad de fondo; Q el vector de onda de corte de Debye (dependiente del sistema) y z_η el exponente crítico de la viscosidad, cuyos valores oscilan entre 0.051[10] y 0.065 [11,12]

b) Comportamiento de cruce (crossover).

El comportamiento de cruce constituye el nexo de unión entre el comportamiento usual de la viscosidad lejos del punto crítico y el comportamiento crítico asintótico [13]. A temperaturas alejadas del punto crítico, la viscosidad viene dada por

$$\eta(\varepsilon) = \eta_B(\varepsilon) \exp\{zH(\xi, q_d, q_c)\} \quad (4.7)$$

siendo $H(\xi, q_d, q_c)$ una función de cruce propuesta por Bhattacharjee *et al* [14] y q_d, q_c se analizan a continuación. Esta función es capaz de reproducir la dependencia con la temperatura de la viscosidad cerca del punto crítico y en el régimen de cruce antes de alcanzar el valor de la viscosidad no crítica. En el límite $\xi \rightarrow \infty$, se recupera la Ecuación (2.6); cuando $\xi \rightarrow 0$, $H(\xi, q_d, q_c)$ tiende a 0, de forma que $\eta = \eta_B$.

En la **Teoría de Acoplamiento de Modos**, el aumento en la viscosidad de una mezcla de composición crítica a medida que el sistema se acerca al punto crítico es debida a la correlación de largo alcance de las fluctuaciones de concentración. Esta teoría, tal como la desarrolló Fixman [15], establece que cuando una mezcla binaria (*composición crítica*) se aproxima al punto crítico, la longitud de correlación de las fluctuaciones locales de concentración diverge. Un análisis de Fourier de estas fluctuaciones muestra un incremento de la contribución al espectro de las fluctuaciones de composición de mayor longitud de onda. Por otra parte, la fuerza de cizalla genera un gradiente de velocidad en el límite de la mezcla que puede afectar a estas fluctuaciones. El decaimiento difusivo de las fluctuaciones de composición disipa energía, siendo esta pérdida causada por el acoplamiento de los modos de viscosidad y difusivos la que conduce a un exceso de viscosidad.

El **parámetro q_d** es un vector de onda de corte, que refleja el hecho de que el aumento de la viscosidad en la aproximación al punto crítico está causado por las fluctuaciones de composición con vectores de onda superiores a los correspondientes a la estructura microscópica de la mezcla. q_c también es un vector de onda, en este caso relacionado con el decaimiento de las fluctuaciones de concentración de largo alcance. Dos términos contribuyen al **coeficiente de difusión** que gobierna la velocidad de decaimiento de las fluctuaciones de composición: una contribución crítica y una contribución de fondo. El análisis teórico [14] revela que la contribución relativa del coeficiente de difusión de fondo está controlada por el factor adimensional $(q_c \xi)^{-1}$. $(q_c \xi)$ aumenta a medida que el sistema se acerca al punto crítico debido a

la divergencia de la longitud de correlación, por lo que este producto determina el intervalo de temperatura en el cual la contribución de fondo al coeficiente de difusión no puede despreciarse. El coeficiente de difusión viene dado, por tanto, por

$$D = D_c + D_B \quad (4.8)$$

donde D_c es la contribución crítica y D_B la contribución de fondo, otra forma de expresar las relaciones (2.30 – 2.32) del Capítulo 2, *Dispersión de luz - Análisis de la dinámica en fluidos*.

Las **contribuciones críticas y de fondo** vienen expresadas, respectivamente, por [16]

$$D_c = R_0 \left[\frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} \right] K(x) \left[1 + \left(\frac{x}{2} \right)^2 \right]^{z/2} \quad (4.9)$$

$$D_B = \left[\frac{k_B T}{16\eta_B \xi} \right] \left[\frac{1 + q^2 \xi^2}{q_c \xi} \right] \quad (4.10)$$

siendo $K(x)$, $K(x) = \left[3/(4x^2) \right] \left[1 + x^2 + (x^3 - 1/x) \arctan(x) \right]$, la **función de Kawasaki**; $x = q\xi$, una variable de escala y q el módulo del vector de dispersión, $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$; λ , la longitud de onda del haz incidente y θ el ángulo de dispersión. R es una amplitud de corrección a la ley de difusión de Stokes – Einstein (valor universal, $R=1.01$) y k_B es la constante de Boltzmann.

En el desarrollo teórico es conveniente introducir un **vector de onda efectivo**, q_0 , definido como

$$q_0^{-1} = q_c^{-1} + q_d^{-1} \quad (4.11)$$

y relacionado con el **vector de onda de corte de Debye**, Q , por

$$Q^{-1} = \left[\frac{1}{2} \exp\left(\frac{4}{3}\right) \right] q_0^{-1} \quad (4.12)$$

Zielezny *et al* [1] han concluido que en las *cercanías del punto crítico*, en una transición líquido – líquido, es posible suponer que $q_d/q_c \rightarrow 0$ (la contribución de fondo al coeficiente de difusión puede despreciarse), de forma que la **función de cruce** en (4.7) puede escribirse como [14]

$$H(q_0, \xi) = \ln \left[\frac{(u + q_0 \xi + 1)}{(u - q_0 \xi + 1)} \right] - \frac{q_0 \xi}{u} - \frac{1}{3} \left(\frac{q_0 \xi}{u} \right)^3 \quad (4.13)$$

con $u = \left[1 + (q_0 \xi)^2 \right]^{1/2}$.

c) Contribución no crítica.

En este caso, nos referimos al comportamiento de la viscosidad en ausencia de fluctuaciones críticas. Se han propuesto diferentes ecuaciones [17], tres de las cuales se indican en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Ecuaciones para la contribución no crítica, η_B . A, B, B_1 y B_2 son parámetros ajustables, T es la temperatura y ε es la temperatura reducida.

Modelo	Ecuación
Arrhenius	$\eta_B(\varepsilon) = Ae^{B/T} = Ae^{B'/(1+\varepsilon)}$
Nieuwoudt, Sengers [18]	$\eta_B(\varepsilon) = Ae^{B\varepsilon}$
Vogel – Fulcher – Tamman (VTF)	$\eta_B(\varepsilon) = A_1 \exp\left[\frac{B_1}{T - B_2}\right]$

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En los análisis realizados sobre los datos experimentales, pueden distinguirse dos etapas. En la primera de ellas se realiza el ajuste de los datos de viscosidad; en la segunda, como consecuencia de los resultados de la primera, se presentan los ajustes realizados conjuntamente con la longitud de correlación (tal y como se indicó en el Capítulo 3).

1) Ajuste de los datos de viscosidad

Se toma como referencia la expresión general [19]

$$\eta = \eta_B (Q\xi_0)^{z_\eta} F\varepsilon^{-y} \quad (4.14)$$

con $y = z_\eta \nu$ y F es una función de cruce general. Como primer paso, se emplea para la contribución no crítica, η_B las expresiones indicadas en la Tabla 4.3.

El proceso de ajuste se inicia (1a) con una selección de puntos correspondientes a la contribución no crítica (ver Tabla 4.4), ajustando η_B para posteriormente, con estos valores y considerando el intervalo completo de temperatura, obtener el resto de los parámetros. Se ha mantenido fija la temperatura crítica y el exponente Δ en su valor bibliográfico [20,21]. Los mejores ajustes con este procedimiento conducen a desviaciones sistemáticas, fundamentalmente en la zona de menor temperatura y en las cercanías del punto crítico (muestras S3 y S4) y prácticamente en todo el intervalo para la muestra S5.

Tabla 4.3. Expresiones empleadas en los primeros ajustes de los datos de la viscosidad (1a y 1b). A, B y a son parámetros ajustables.

	Modelo	Ecuación
Contribución no crítica (η_b)	Arrhenius	$\eta_b(\varepsilon) = Ae^{B/T} = Ae^{B'/(1+\varepsilon)}$
Función de cruce (F)	Corrección de escala Grupo de Renormalización (dinámico)	$F = (1 + a\varepsilon^\Delta), \Delta=0.7$ [20,21]

Tabla 4.4. Selección de puntos para el ajuste de la viscosidad de fondo. δ temperatura aproximada de la transición fase microheterogénea – región de 1 fase [22], ε_δ , temperatura reducida correspondiente a δ . ε_{\max} temperatura reducida más alejada del punto crítico (PC) considerada en el ajuste; ε_{\min} , temperatura reducida más próxima al PC considerada.

	δ / K	ε_δ	1a			1b		
			ε_{\max}	ε_{\min}	Nº de puntos	ε_{\max}	ε_{\min}	Nº de puntos
S3	~ 302.65	~ 0.018	0.063	0.032	20	0.026	0.014	11
S4	~ 303.55	~ 0.012	0.059	0.033	19	0.026	0.019	10
S5	~ 304.25	~ 0.007	0.057	0.029	22	0.031	0.017	10

Como consecuencia, se repite el proceso (1b), esta vez considerando para el ajuste de la contribución no crítica los puntos correspondientes a la zona media de temperaturas (ver Tabla 4.4). También en este caso se presentan desviaciones sistemáticas, aunque a diferencia del caso anterior, para las tres muestras se encuentran localizadas en las cercanías del punto crítico. Tanto en 1a como en 1b, la selección de puntos para el ajuste de la viscosidad de fondo incluye datos correspondientes a la región microheterogénea definida por Anisimov *et al* [22] (ver Figura 4.3), por lo que, aún cuando la naturaleza física de esta región está lejos de ser aclarada, existen dudas sobre un comportamiento regular simple (disminución de la viscosidad con el incremento de temperatura tipo Arrhenius) de la contribución no crítica.

En cualquier caso, del estudio de la Figura 4.3 se desprende el escaso margen de selección de valores para el ajuste de la contribución no crítica en los que se tenga la plena seguridad de que no existen otros procesos adicionales, especialmente por el hecho de que la evidencia presentada en [22] no incluye valores inferiores a 295.15 K.

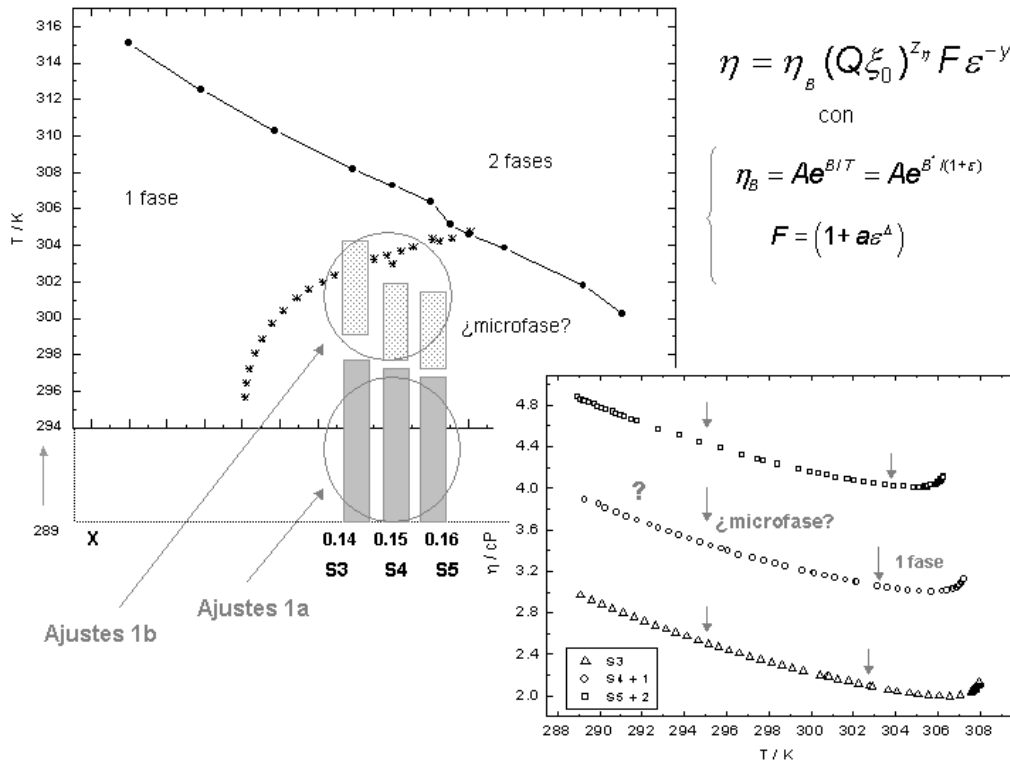


Figura 4.3. Adaptación de la Figura 1 de Anisimov *et al* [22] (ver Figura 1.18). Con la línea discontinua se señala el inicio de la escala de temperatura para las tres muestras críticas. Los rectángulos sólidos grises corresponden a los puntos empleados en el ajuste 1a, aquellos con relleno punteado, al 1b. La figura inferior derecha corresponde a los valores experimentales presentados en la Figura 4.1. En ella aparecen señaladas las distintas fases indicadas en la figura principal. T , temperatura; η , viscosidad.

Puesto que los intentos de aislar la contribución no crítica no han producido los resultados esperados, se considera el ajuste conjunto de todos los valores experimentales, para lo cual se emplea la expresión indicada en la Tabla 4.5. Nuevamente, nos encontramos con desviaciones sistemáticas para las tres muestras estudiadas, fundamentalmente en las cercanías del punto crítico, por lo que se procede a intentar el ajuste utilizando en la Expresión (4.14) los parámetros obtenidos en el ajuste de la longitud de correlación experimental a un desarrollo de Wegner con un término de corrección. Los valores de viscosidad se dividen en distintas zonas, empezando por la zona más próxima al punto crítico, aunque una vez más no es posible realizar un ajuste completo de los datos experimentales.

Tabla 4.5. Modelo empleado en el ajuste de los valores de viscosidad.

Modelo	Ecuación
Contribución no crítica (Arrhenius) + Corrección de escala - grupo de renormalización (dinámico)	$\eta = Ae^{B/T} (1 + ae^{\Delta})$, $\Delta=0.7$ [20,21]

En este punto surge la necesidad de reconsiderar el planteamiento de la ecuación de Arrhenius como modelo para la contribución no crítica. Tal y como se muestra en la Figura 4.4 tomando como ejemplo la muestra S3, y obteniendo los mismos resultados para S4 y S5, la consideración de la variación de la contribución no crítica de la viscosidad como decaimiento tipo Arrhenius *en todo el intervalo* en el que se esperan efectos no críticos, no resulta adecuada. Es importante resaltar *en todo el intervalo*, puesto que pueden distinguirse dos zonas con variación efectiva lineal. Asimismo, la reconsideración del planteamiento Arrhenius no es inmediata, dado que las desviaciones del ajuste a una recta (ver figura superior izquierda en la Figura 4.4) no son, en una primera observación preliminar, indicativas de la existencia de un problema con este modelo.

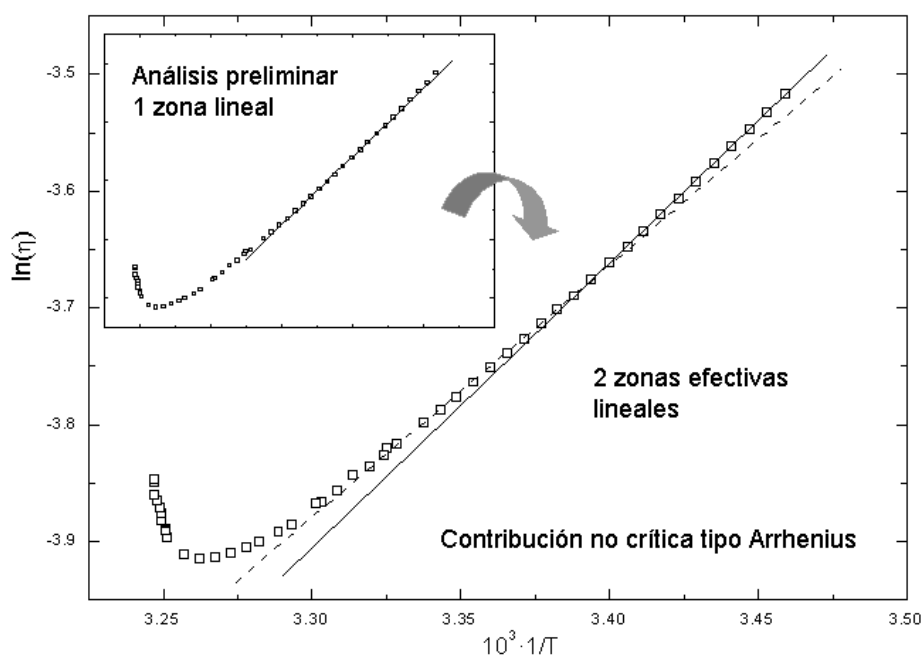


Figura 4.4. Representación tipo Arrhenius para la muestra S3. En la figura interior se representa el ajuste lineal de la zona no crítica. T, temperatura; η , viscosidad.

Se procede, por tanto, a un nuevo ajuste, empleando como modelo para la contribución no crítica de la viscosidad la ecuación de Williams – Landel – Ferry (WLF) (Ecuación 4.15) y la longitud de correlación experimental, como en el caso anterior.

$$\eta = \eta_0 10^{-c_1 \frac{T-T_0}{c_2+T-T_0}} \quad (4.15)$$

siendo η_0 , c_1 , c_2 y T_0 parámetros ajustables. Se inicia el proceso con el ajuste de la zona no crítica, no produciéndose en este caso desviaciones significativas para ninguna de las muestras analizadas. El problema surge cuando se amplía progresivamente la zona. Si se mantienen fijos los parámetros del modelo WLF, las desviaciones son importantes; por el contrario, si se dejan libres, el ajuste mejora pero, una vez más las, desviaciones en las cercanías del punto crítico son significativas. En todos los ajustes anteriores la temperatura crítica se ha mantenido como parámetro fijo, por lo que se intenta el ajuste considerándola parámetro libre; los ajustes tampoco mejoran. Por último, destacar que en los dos últimos ajustes comentados, como se ha indicado anteriormente, se han empleado los parámetros de longitud de correlación obtenidos del ajuste de los valores experimentales obtenidos en un intervalo de temperaturas significativamente inferior al correspondiente a las medidas de viscosidad, lo que sin duda limita el alcance de su aplicación.

Puede concluirse, por tanto, que aunque el ajuste de la viscosidad mejora con el cambio de modelo, todos ellos fallan en las cercanías del punto crítico. El planteamiento en todos los casos ha consistido en separar las contribuciones no crítica y crítica, pero de los resultados obtenidos puede concluirse que para el sistema 3MP – H₂O – NaBr no existe una clara delimitación de ambas situaciones físicas, por lo que el estudio de la viscosidad debe abordarse desde otra perspectiva.

2) Ajuste simultáneo: viscosidad y longitud de correlación.

Se procede al ajuste simultáneo de viscosidad y longitud de correlación, empleando en (4.7) para la contribución no crítica la ecuación de VFT (ver Tabla 4.2) y para la función de cruce (4.13), de forma que las ecuaciones finales son

Viscosidad

$$\eta(\varepsilon) = A_1 \exp\left[\frac{B_1}{T - B_2}\right] \exp\left\{z \ln\left[\frac{\left[\left(1 + (q_0 \xi)^2\right)^{1/2} + q_0 \xi + 1\right]}{\left[\left(1 + (q_0 \xi)^2\right)^{1/2} - q_0 \xi + 1\right]}\right] - \frac{q_0 \xi}{\left[1 + (q_0 \xi)^2\right]^{1/2}} - \frac{1}{3} \left(\frac{q_0 \xi}{\left[1 + (q_0 \xi)^2\right]^{1/2}}\right)^3\right\} \quad (4.16)$$

siendo A_1 , B_1 y B_2 parámetros dependientes del sistema, y

$$Q^{-1} = \left[\frac{1}{2} \exp\left(\frac{4}{3}\right)\right] q_0^{-1} \quad (4.17)$$

Longitud de correlación

$$\xi = \xi_0 \varepsilon^{-\nu} \left[1 + \xi_1 \varepsilon^\Delta\right] \quad (4.18)$$

Es frecuente realizar el análisis de los datos de viscosidad considerando para la longitud de correlación la ley de escala simple [23,18,10,1,24]. Oleinikova y Bonetti [19] han demostrado la importancia de considerar, por lo menos, la primera corrección a la ley de escala simple (primer término del desarrollo de Wegner). En la Figura 4.5 y en la Tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos para la viscosidad; los resultados correspondientes a la longitud de correlación se han presentado en el Capítulo 3, *Dispersión de luz estática - Longitud de correlación* (Figura 3.13 y Tabla 3.4). En la Figura 4.6 se muestran las desviaciones al ajuste de la viscosidad. Es importante destacar como en este caso todas las desviaciones se encuentran en la banda $\pm 0.5\%$ del error experimental, frente a las desviaciones sistemáticas de la primera etapa, con un valor medio de $\pm 1.5\%$.

Tabla 4.6. Parámetros que mejor ajustan los datos de viscosidad a la Teoría de Acoplamiento de Modos. Los parámetros A_1 , B_1 y B_2 corresponden a la contribución no crítica; Q se ha calculado a partir de q_0 de acuerdo a la Ecuación (4.17).

Muestra	q_0/cm^{-1}	$10^3 \cdot A_1$	B_1	B_2	z_η	Q/cm^{-1}
S3	1.231	1.21	337.69	183.34	0.073	0.649
S4	0.660	1.43	282.48	194.72	0.055	0.348
S5	0.736	1.13	337.12	184.46	0.061	0.388

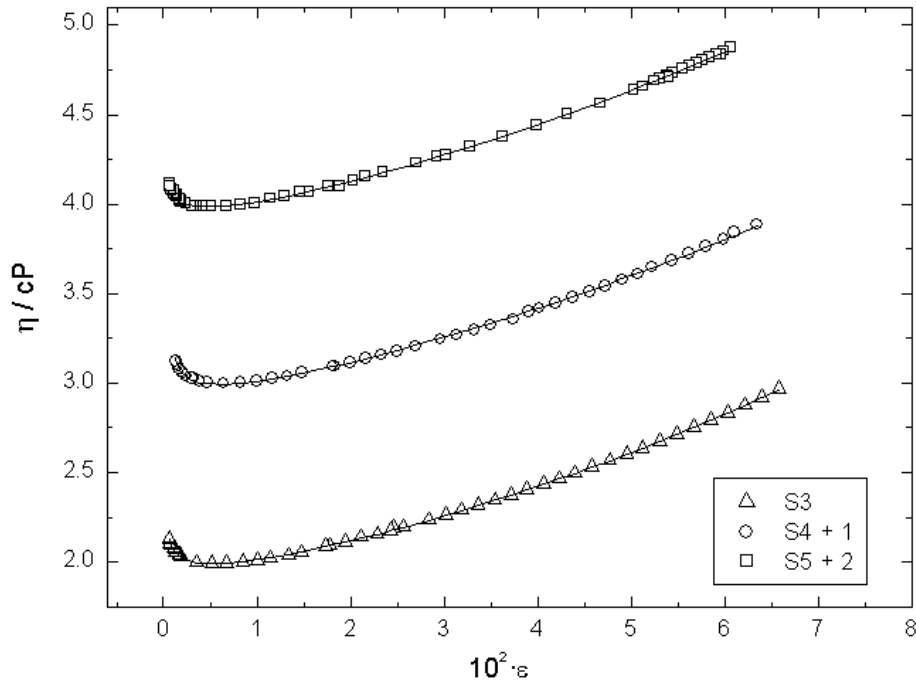


Figura 4.5. Viscosidad (η) para las tres muestras críticas. Los puntos representan los valores experimentales, y las líneas son los ajustes a la Teoría de Acoplamiento de Modos con los parámetros de la Tabla 4.6, y los valores de la longitud de correlación correspondiente a los ajustes presentados en la Tabla 3.4. ϵ , temperatura reducida.

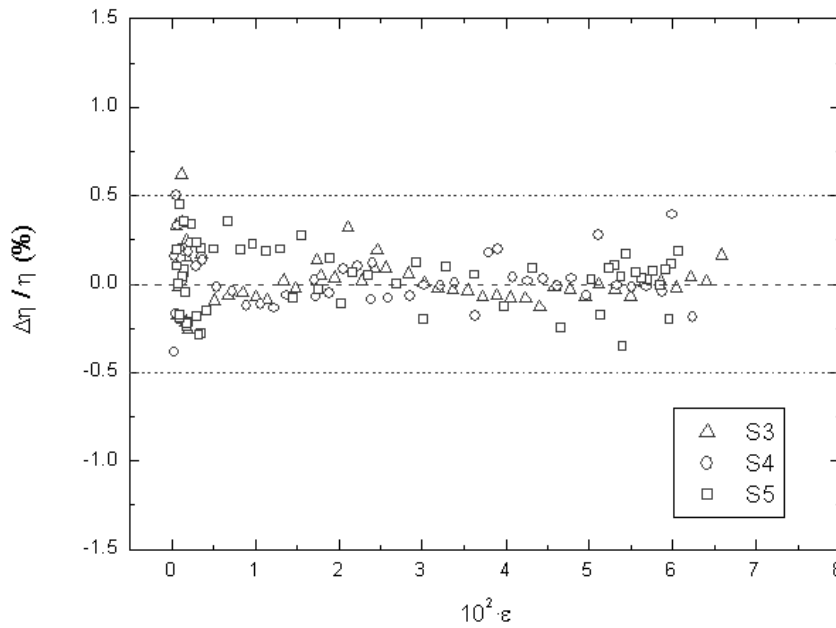


Figura 4.6. Desviaciones de los ajustes mostrados en la Figura 4.3. Las líneas discontinuas horizontales, banda $\pm 0.5\%$, corresponden a los errores experimentales. η , viscosidad; ϵ , temperatura reducida.

Con la Teoría de Acoplamiento de Modos es posible realizar ajustes satisfactorios de los datos de viscosidad. Para temperaturas alejadas de la crítica, los valores de longitud de correlación han sido simulados empleando los parámetros de la Tabla 3.4. Para las muestras S3 y S5, los valores del exponente crítico z_η están cercanos a las predicciones de la aproximación de segundo orden del grupo de renormalización dinámico [11,12]; sin embargo, para la muestra S4 se obtuvo $z_\eta = 0.055 \pm 0.002$. Si se emplea este valor en S3 y S5, se obtienen desviaciones sistemáticas (hasta un 2%) en los ajustes en las cercanías del punto crítico. Los resultados correspondientes a Q son similares a los obtenidos por Oleinikova y Bonetti [19] y Zielesny y Woermann [1]. Se puede observar como Q disminuye de la muestra S3 a la S4, aumentando ligeramente en la S5. Este comportamiento es compatible con los resultados de Wagner *et al* [23], de acuerdo con los cuales Q presenta un mínimo en aquellas muestras con un contenido en sal próximo a la composición en NaBr para la cual Jacob *et al* [25] sugieren la existencia de un punto tricrítico.

Los ajustes de los datos de viscosidad se realizaron nuevamente empleando los valores de longitud de correlación obtenidos tras la aplicación de la Teoría de Anisimov y Sengers [26,22,27]. Los resultados no pueden distinguirse de los realizados previamente y mostrados en la Figura 4.5. Los valores para el exponente z_η que mejor ajustan los datos experimentales coinciden con los presentados en la Tabla 4.6. Los presentes resultados ponen claramente de manifiesto que las medidas de viscosidad no muestran la existencia de ningún tipo de fenómeno de cruce especial desde la región crítica a la de Campo Medio.

DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA

Continuando la introducción del Capítulo 2, *Dispersión de luz*, se presentan a continuación los resultados obtenidos.

FUNCIONES DE CORRELACIÓN y FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN

En la Figura 4.7 (a y b) se muestran las funciones de correlación normalizadas obtenidas a 297.501K para la muestra S5 en función del ángulo de dispersión. En la Figura 4.8 se muestran las funciones de distribución asociadas; figuras análogas podrían haberse dibujado para otras temperaturas, así como para las muestras S3 y S4. Las funciones de distribución han sido obtenidas con el programa REPES, tal y como se describió en el Capítulo 2. Todas ellas muestran un decaimiento monoexponencial (ver Figura 4.8). Estas representaciones se han obtenido para cada una de las temperaturas y ángulos medidos en las tres muestras estudiadas, tal y como se detalla en la Tabla 4.7.

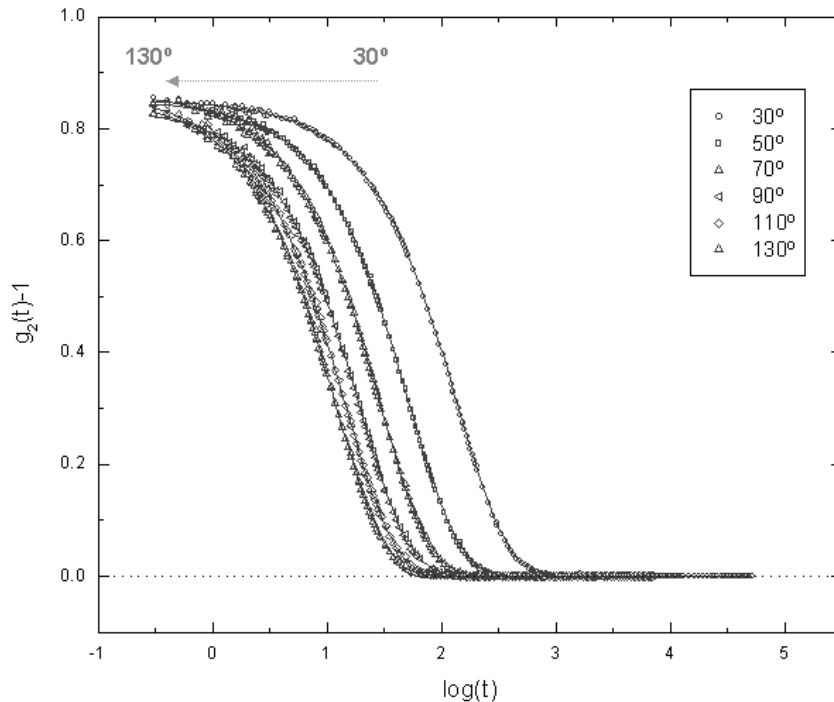


Figura 4.7a. Función de correlación normalizada, $g_2(t)-1$, correspondiente a la muestra S5, 297.501 K t , tiempo (μ s).

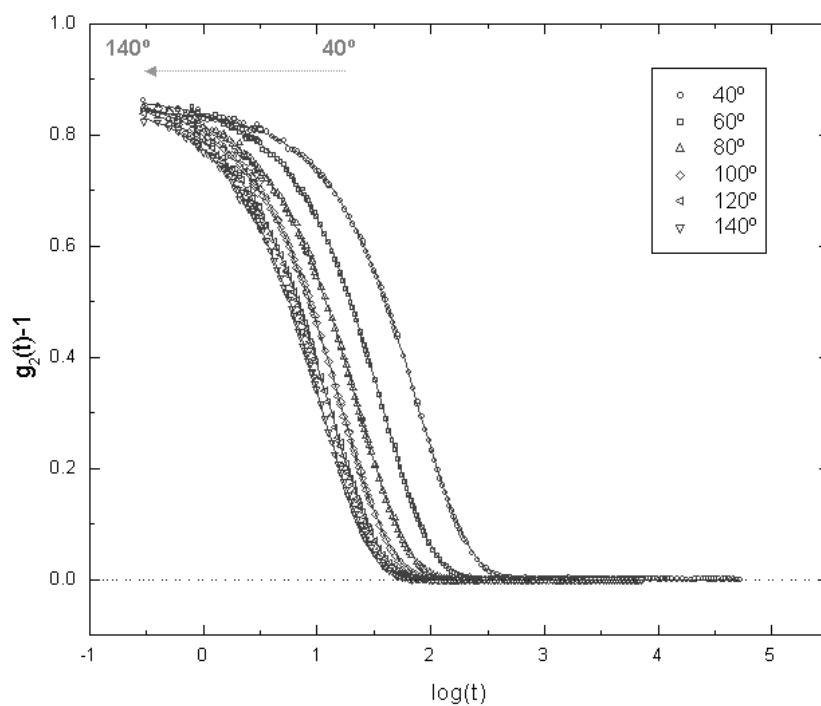


Figura 4.7b. Función de correlación normalizada, $g_2(t)-1$, correspondiente a la muestra S5, 297.501 K t , tiempo (μ s).

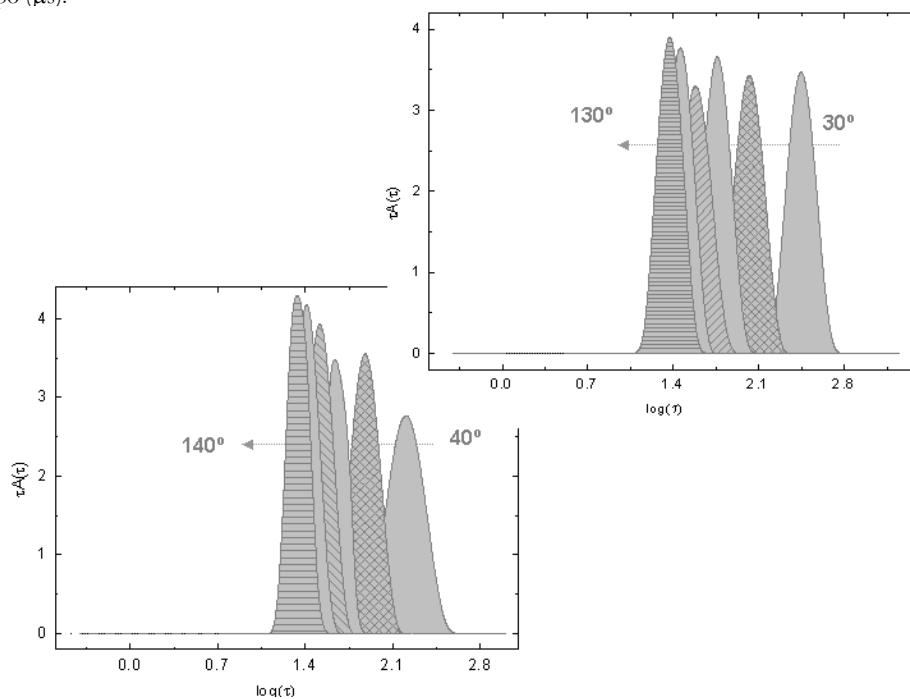


Figura 4.8. Funciones de distribución de los tiempos de relajación. Muestra S5, a 297.501K τ , tiempo de relajación (μ s), $A(\tau)$, función de distribución

Tabla 4.7. Número de funciones de correlación obtenidas en el estudio de las muestras S3, S4 y S5. ϵ_{\min} indica la temperatura reducida más cercana al punto crítico medida; ϵ_{\max} , la más alejada.

Muestra	ϵ_{\max}	ϵ_{\min}	Temperaturas medidas	Ángulos	$g_2(t)-1$ obtenidas
S3	0.064	$5.0 \cdot 10^{-4}$	69	12	828
S4	0.060	$5.5 \cdot 10^{-4}$	97	12	1164
S5	0.059	$5.6 \cdot 10^{-4}$	64	12	768

Si se mantiene constante el valor del vector de onda (q) pueden observarse dos efectos con el aumento de temperatura, observados en las tres muestras: un desplazamiento del tiempo de relajación hacia valores superiores (ver en la Figura 4.9 un ejemplo para la muestra S3) y una menor dispersión de las distribuciones (funciones más estrechas, Figuras 4.10 – 4.12 para las tres muestras críticas y ejemplo en figura superior derecha de la Figura 4.9).

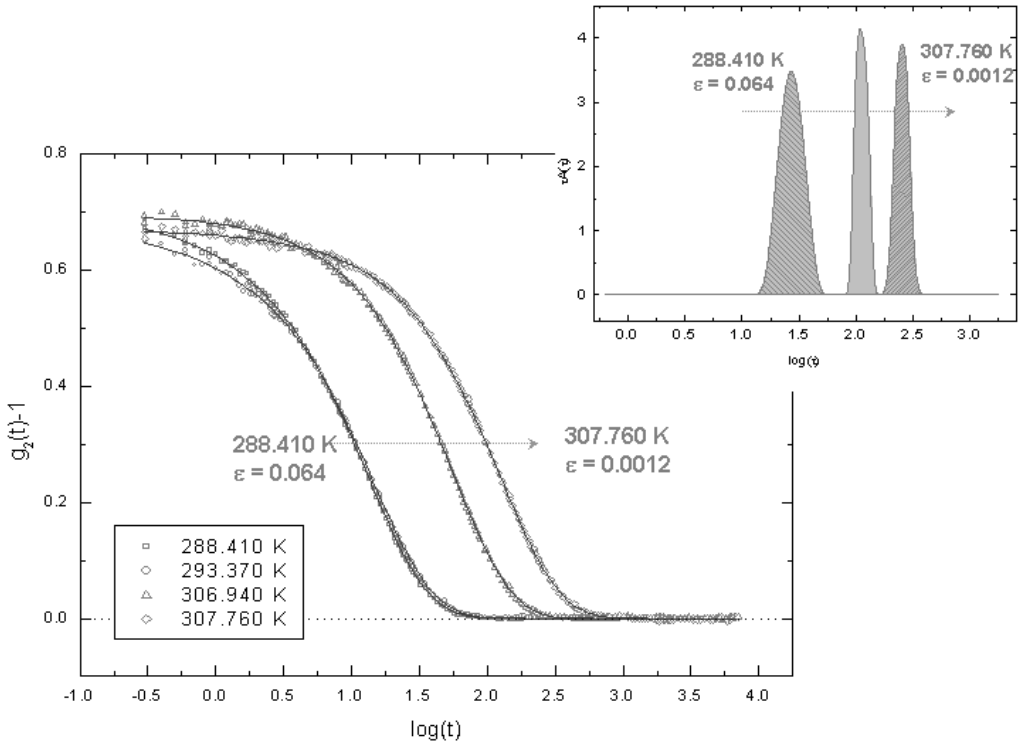


Figura 4.9. Funciones de correlación normalizadas, $g_2(t)-1$ obtenidas a un ángulo de 90° , para la muestra S3 a cuatro temperaturas, correspondientes a las siguientes temperaturas reducidas: 0.064, 0.048, 0.0038 y 0.0012, respectivamente. A la derecha se muestran las funciones de distribución de tiempos de relajación asociadas (no aparece la correspondiente a 0.048 por su práctica coincidencia con la obtenida a 0.064). t , tiempo (μs). τ , tiempo de relajación (μs), $\Lambda(\tau)$, función de distribución.

Veamos ambos con mayor detalle. Lejos del punto crítico, las muestras se comportan como sistemas más o menos homogéneos, con pequeñas fluctuaciones locales de concentración, apenas correlacionadas, que se destruyen rápidamente, lo que se traduce en pequeñas variaciones en la intensidad de luz dispersada, como puede observarse en la práctica coincidencia de las funciones de correlación de intensidades medidas a 288.410 K y 293.370 K y mostradas en la Figura 4.9. Se observan pequeños tiempos de relajación y funciones de distribución anchas. En las cercanías de la transición, la correlación entre las distintas regiones del sistema es lo suficientemente elevada como para que el progresivo aumento del tamaño y número de las fluctuaciones tenga como consecuencia un aumento progresivo del tiempo de relajación de la dinámica general del sistema, frente a las variaciones locales anteriores, observándose experimentalmente que la distribución de tiempos es cada vez más estrecha, localizada sobre un único valor, superior a los anteriores.

Las Figuras 4.13 – 4.15 muestran los tiempos de relajación asociados a las Figuras 4.10 – 4.12. En las cercanías del punto crítico, la muestra S3 tiene una dinámica más lenta que la S4 o la S5, las cuales son, a su vez prácticamente coincidentes. Este hecho se observa con más claridad a 90° (Figura 4.14) y 140° (Figura 4.15) que a 30°.

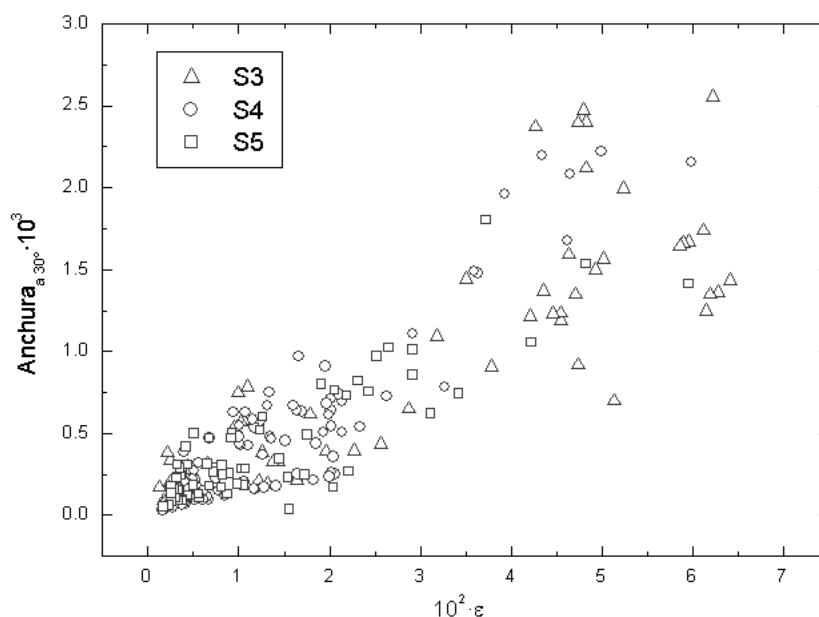
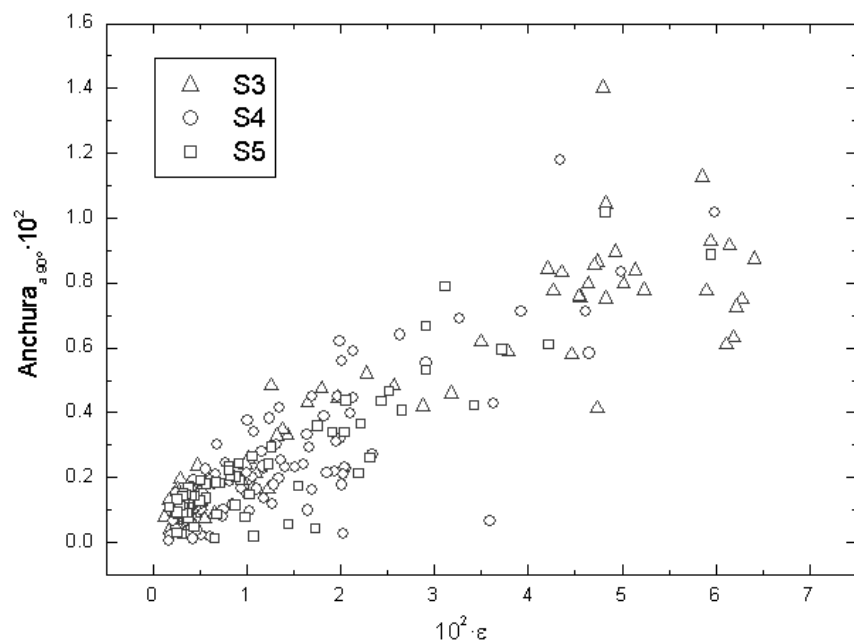
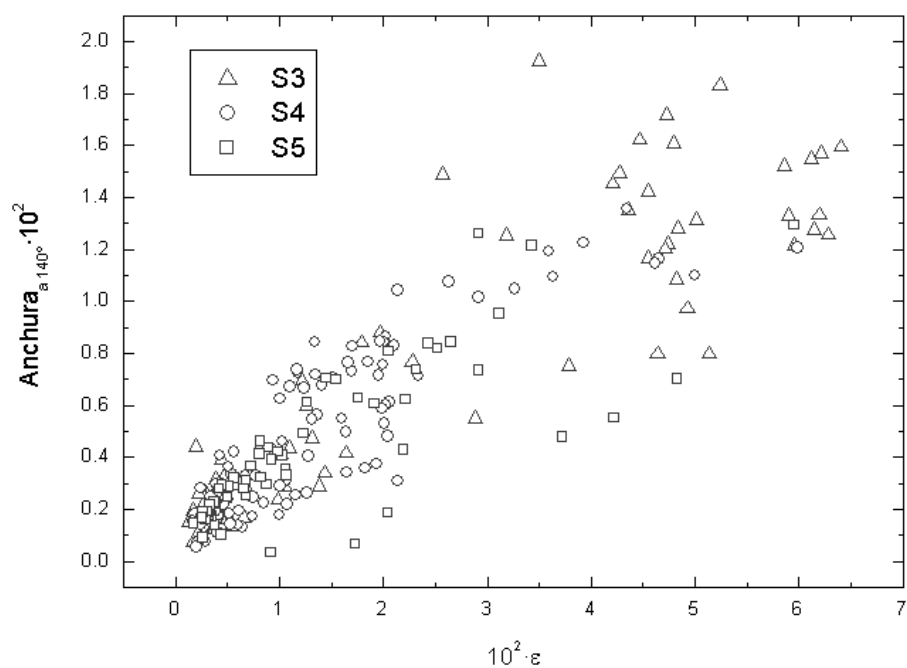


Figura 4.10. Anchura a 30° para las muestras S3, S4 y S5. ϵ , temperatura reducida.

Figura 4.11. Anchura a 90° para las muestras S3, S4 y S5. ε , temperatura reducida.Figura 4.12. Anchura a 140° para las muestras S3, S4 y S5. ε , temperatura reducida.

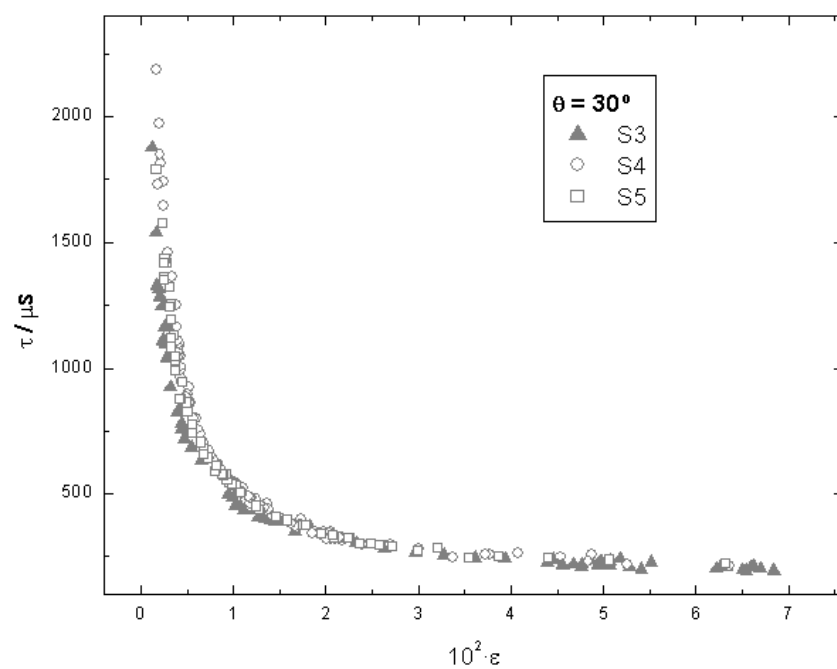


Figura 4.13. Tiempos de relajación (τ) en función de la temperatura reducida (ϵ), para un ángulo de dispersión $\theta=30^\circ$. ϵ , temperatura reducida.

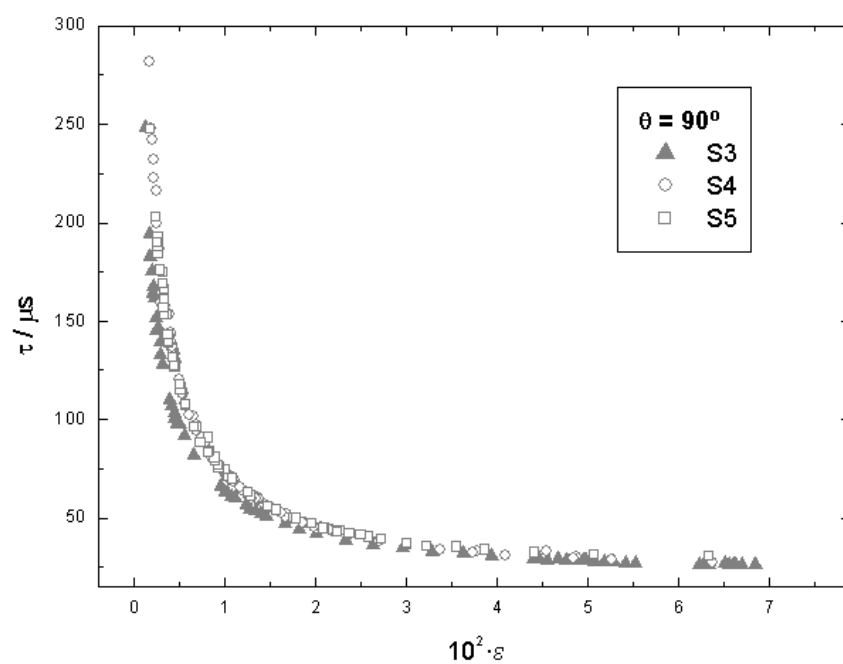


Figura 4.14. Tiempos de relajación (τ) en función de la temperatura reducida (ϵ), para un ángulo de dispersión $\theta=90^\circ$. ϵ , temperatura reducida.

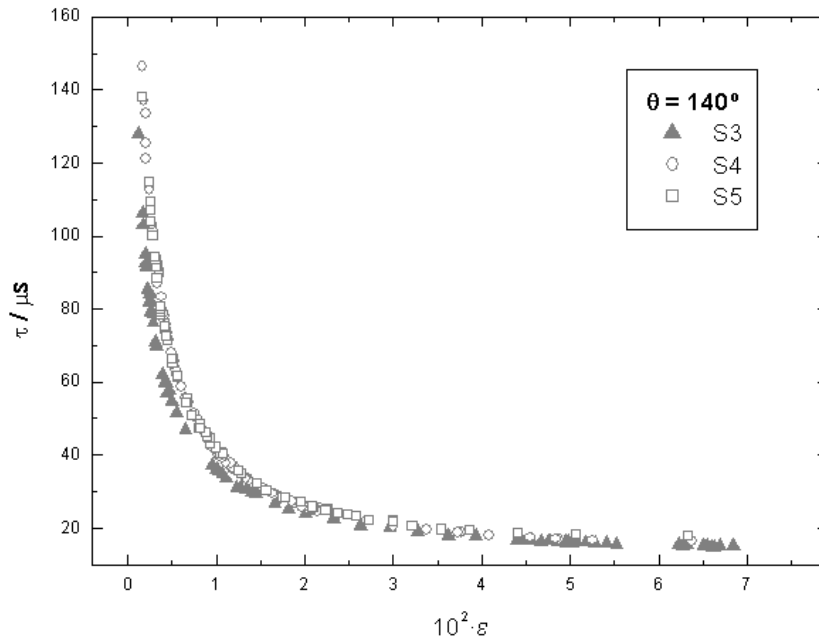


Figura 4.15. Tiempos de relajación (τ) en función de la temperatura reducida (ϵ), para un ángulo de dispersión $\theta=140^\circ$. ϵ , temperatura reducida.

Por último en relación a las funciones de correlación, un breve apunte sobre los ajustes realizados con el programa REPES. Es importante destacar que los primeros puntos, correspondientes a tiempos pequeños y, en general, todos aquellos inferiores a $1 \mu s$, no se han considerado en los ajustes. El origen de estos puntos no son fenómenos fisicoquímicos producidos en el sistema, sino el efecto conocido como *afterpulsing* (señal causada por la ionización de los dínodos del detector) y su combinación con el tiempo muerto de la electrónica. Asimismo, como puede observarse en los ejemplos mostrados anteriormente, todas las funciones de correlación obtenidas son unimodales. En este sentido, el efecto de los primeros puntos no supone cambios significativos en el modo principal, tal y como se muestra en la Figura 4.16 y en la Tabla 4.8 para la función obtenida a 288.410 K y 90° , correspondiente a la muestra S3, aunque cuando son tenidos en cuenta puede observarse la aparición de una contribución adicional (*afterpulsing*), con pequeño peso específico (ver Área, en la Tabla 4.8), que puede inducir a considerar dichas funciones como bimodales, aunque como se ha dicho, es

únicamente un efecto inducidos por el equipo de medida. En cualquier caso, de existir algún proceso en esta región, con el dispositivo empleado en el presente trabajo no sería posible su determinación experimental precisa.

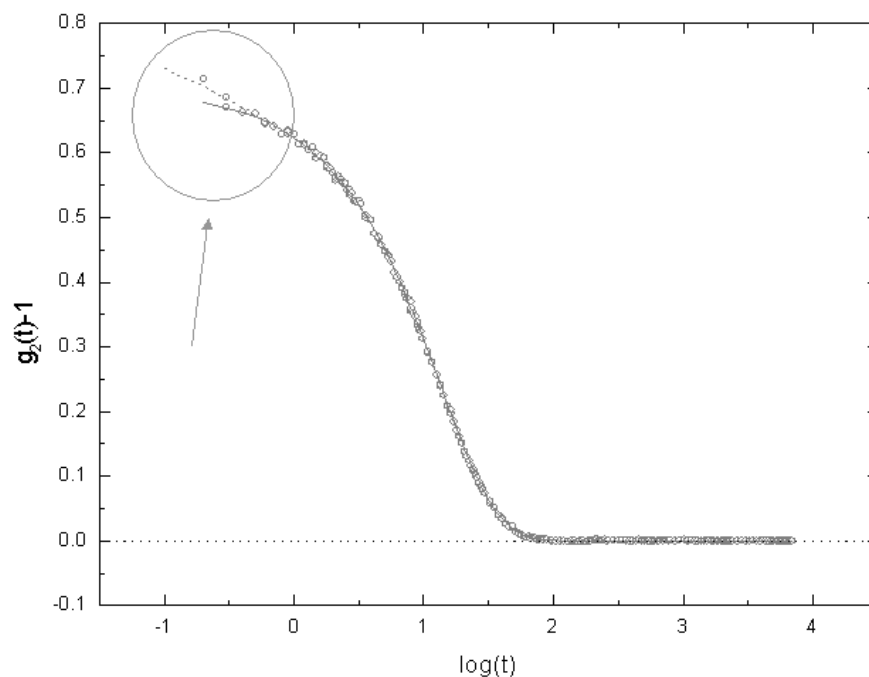


Figura 4.16. Función de correlación, $g_2(t)-1$, correspondiente a S3, obtenida a 288.410 K. En línea discontinua se muestra el ajuste considerando los puntos obtenidos a tiempos inferiores a $1 \mu s$; la línea continua corresponde al ajuste final, sin dichos puntos ($t \geq 1 \mu s$). t , tiempo (μs).

En la Figura 4.17 se presentan las desviaciones de los ajustes en ambos casos. En la zona correspondiente a la relajación de las fluctuaciones no hay diferencias significativas entre ambos ajustes y, por lo tanto, aunque existiera un proceso anterior, su presencia no afectaría a la determinación del modo principal. Por último, señalar que debido a la cercanía del modo principal (*relajación de las fluctuaciones* en la Tabla 4.8) a la línea base, es necesario tener una buena definición de ésta para obtener buenos valores de los tiempos de relajación.

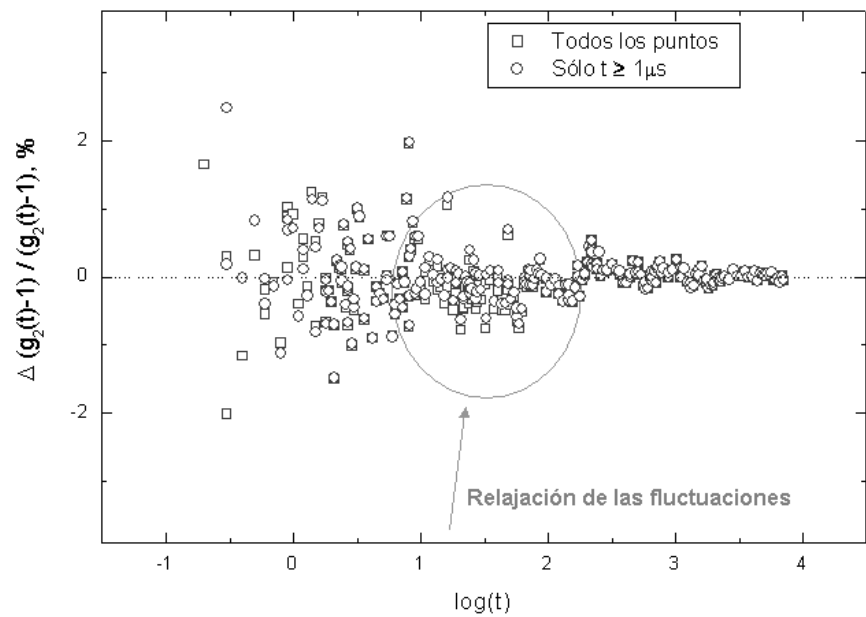


Figura 4.17. Desviaciones en los ajustes presentados en la Figura 4.16. En la zona señalada por la flecha, correspondiente a la relajación de las fluctuaciones, no hay diferencias significativas entre ambos ajustes. t , tiempo (μs).

Tabla 4.8. Ajustes presentados en la Figura 4.16. *Área*, área bajo la función de distribución; t , tiempo.

	Relajación de las fluctuaciones		<i>Afterpulsing</i> y tiempo muerto de la electrónica	
	Área	$1 / (\tau (\mu\text{s}))$	Área	$1 / (\tau (\mu\text{s}))$
Todos los puntos	0.923	$3.79 \cdot 10^{-2}$	0.0154	$7.30 \cdot 10^{-1}$
Sólo $t \geq 1 \mu\text{s}$	0.974	$3.80 \cdot 10^{-2}$	-	-

COEFICIENTES DE DIFUSIÓN

Conocidos los tiempos de relajación (τ), y recordando las relaciones entre velocidad de decaimiento ($\Gamma=1/\tau$) y módulo del vector de onda (q) mostradas en la Tabla 2.5 (ver *Capítulo 2*), es posible obtener, a partir de la pendiente de las representaciones $1/\tau$ vs. q^2 para cada temperatura, los coeficientes de difusión (D) de las muestras a las temperaturas medidas experimentalmente. En todos los casos, el sistema ha permanecido en la región hidrodinámica, por lo que la relación $\Gamma = 1/\tau = Dq^2$ es válida (ver en la Tabla 4.9 los valores de $q\xi$, para la temperatura reducida medida más próxima al punto crítico, correspondiente a los ángulos 30° , 90° y 140°). No obstante, a las temperaturas más próximas al punto crítico ($\varepsilon \geq \varepsilon_{\text{min}}$), empiezan a

observarse desviaciones, indicativas de la entrada en la región localmente hidrodinámica, si bien no lo suficientemente acentuadas como para observar dependencia con q^4 (ver *Tabla 2.4*).

Tabla 4.9. Valores del producto de longitud de correlación (ξ) y módulo del vector de onda (q), a tres ángulos de dispersión (θ), correspondientes a la última temperatura reducida medida (ϵ_{\min}), para las tres muestras críticas estudiadas.

	ϵ_{\min}	$\xi q (\theta=30^\circ)$	$\xi q (\theta=90^\circ)$	$\xi q (\theta=140^\circ)$
S3	0.0012	0.1228	0.3354	0.4431
S4	0.0016	0.1315	0.3593	0.4775
S5	0.0017	0.1321	0.3609	0.4796

Como ejemplo representativo del comportamiento del inverso del tiempo de relajación frente al cuadrado del vector de onda en el intervalo de temperatura medido experimentalmente, en las Figuras 4.18 – 4.20 se muestra $1/\tau$ vs. q^2 para las muestras críticas estudiadas a tres temperaturas. Se observa en todos los casos dependencia lineal y, por lo tanto, comportamiento difusivo. En la Figura 4.21 se muestran todos los coeficientes de difusión, en función de la temperatura, para las tres muestras críticas.

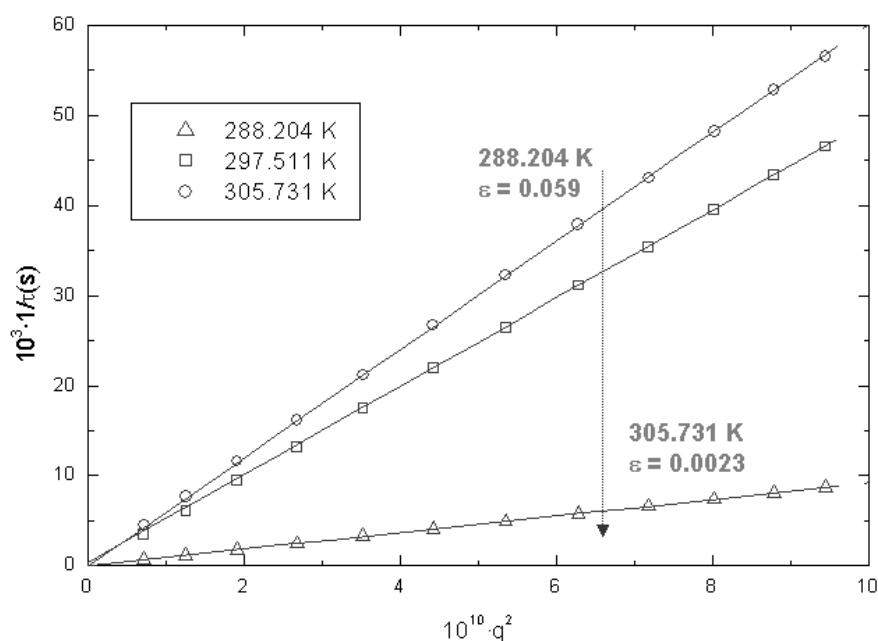


Figura 4.18. Obtención del coeficiente de difusión (D) para la muestra S5 a 288.204 K ($\epsilon=0.059$), 297.511 K ($\epsilon=0.029$) y 305.731 K ($\epsilon=0.0023$). q , módulo del vector de onda; τ , tiempo de relajación.

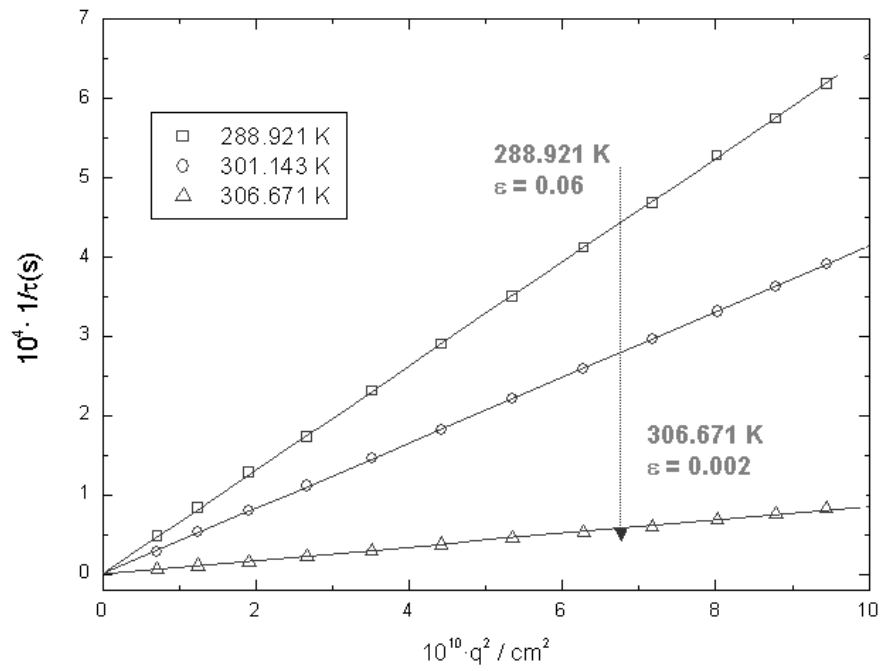


Figura 4.19. Obtención del coeficiente de difusión (D), para la muestra S4 a 288.921 K ($\epsilon=0.06$), 301.143 K ($\epsilon=0.02$) y 306.671 K ($\epsilon=0.002$). q , módulo del vector de onda; τ , tiempo de relajación.

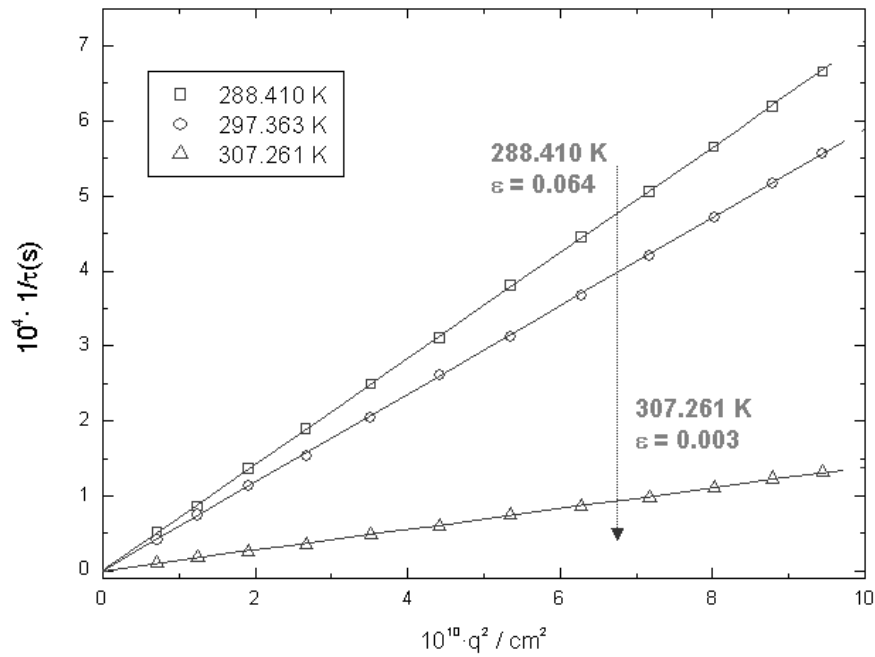


Figura 4.20. Obtención del coeficiente de difusión (D), para la muestra S3 a 288.410 K ($\epsilon=0.064$), 297.363 K ($\epsilon=0.035$) y 307.261 K ($\epsilon=0.003$). q , módulo del vector de onda; τ , tiempo de relajación.

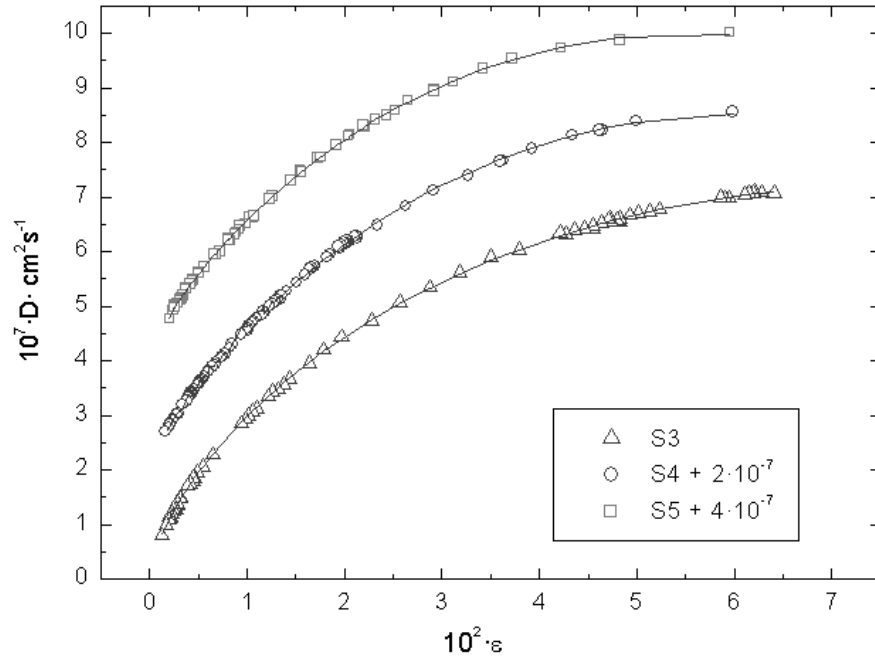


Figura 4.21. Coeficientes de difusión (D) en función de la temperatura reducida (ϵ), para las muestras críticas S3, S4 y S5. En línea continua se muestran los ajustes realizados (ver texto, Ajustes de los coeficientes de difusión)

AJUSTES de los COEFICIENTES de DIFUSIÓN

Obtenidos los coeficientes de difusión, se procede a su análisis a la ley de escala. Partiendo de la expresión

$$D = \frac{T k_B}{6\pi\xi\eta} \quad (4.19)$$

siendo T , la temperatura; k_B , la constante de Boltzmann; η , la viscosidad y ξ la longitud de correlación (a esta longitud de correlación se la identificará sucesivamente como ξ_{DINAMICA} para diferenciarla de la obtenida mediante dispersión de luz estática, ξ_{ESTATICA}). Teniendo en cuenta el desarrollo de Wegner, $\xi = \xi_0 \epsilon^{-\nu} (1 + \xi_1 \epsilon^\Delta + \xi_2 \epsilon^{2\Delta} + \dots)$, finalmente la ley de escala para el coeficiente de difusión toma la forma

$$\frac{D\eta}{T} = \frac{D_0 \epsilon^\nu}{(1 + \xi_1 \epsilon^\Delta + \xi_2 \epsilon^{2\Delta})} \quad (4.20)$$

con $D_0 = \frac{k_B}{6\pi\xi_0}$ y, para la universalidad Ising 3D, $\nu = 0.630 \pm 0.001$ [28] y $\Delta = 0.54 \pm 0.03$ [29].

En la Figura 4.22 y en la Tabla 4.10 se muestran los resultados obtenidos.

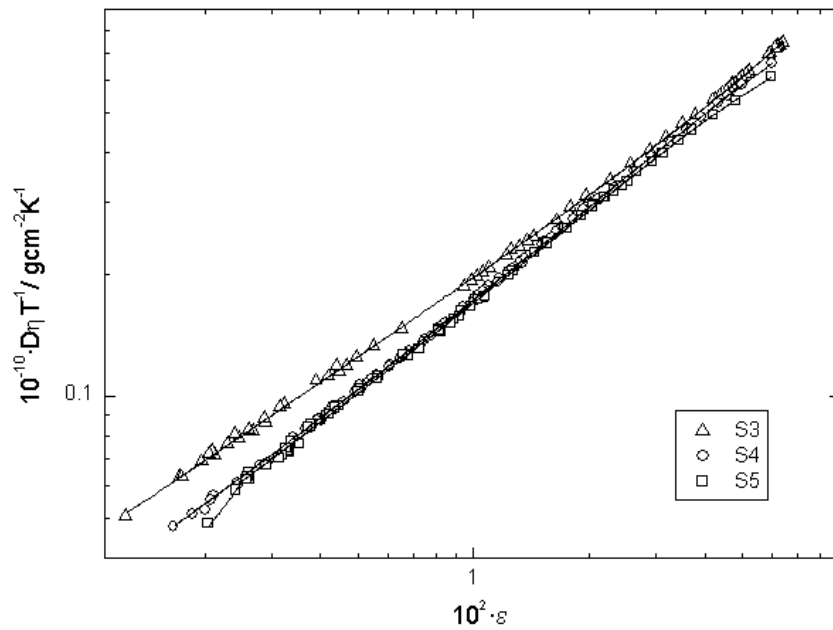


Figura 4.22. Ajuste de los coeficientes de difusión (D) correspondientes a las tres muestras críticas, a la expresión (4.20). ε , temperatura reducida; η , viscosidad; T , temperatura.

Tabla 4.10. Parámetros de los ajustes de $D\eta T^{-1}$ a la expresión (4.20). D , coeficiente de difusión; η , viscosidad; T , temperatura. ξ_1 , primera corrección del desarrollo de Wegner; ξ_2 , segunda corrección del desarrollo de Wegner. D_0 , amplitud principal del ajuste.

	$D_0 \cdot 10^{10}$	ξ_1	ξ_2
S3	3.46	-0.059	-2.61
S4	2.40	-2.91	5.50
S5	2.30	-3.31	7.45

Si comparamos los valores de la longitud de correlación dinámica (ξ_{DINAMICA}) con aquellos presentados en el Capítulo 3 correspondientes a las medidas de dispersión de luz estática (Figura 4.23), podemos observar diferencias entre ambos conjuntos de datos. En primer lugar, es importante señalar que para la obtención de los valores de dinámica, tal y como puede observarse en la Ecuación (4.19), son necesarios datos de viscosidad, para cuyo ajuste fue necesario emplear la longitud de correlación estática, por lo que la obtención de ξ_{DINAMICA} no puede realizarse, para este sistema, de manera independiente.

Como puede observarse en la Figura 4.23, las mayores diferencias observadas corresponden al área intermedia entre la zona más próxima al punto crítico y la más alejada, mientras que en la vecindad del punto de transición puede verse cómo los dos conjuntos de medidas muestran una variación continua, así como un buen acuerdo con las predicciones de la Teoría de Anisimov y Sengers, tal y como se señaló en el Capítulo 3. En relación a estos hechos, es importante recordar que la obtención de la longitud de correlación con dispersión de luz estática en esta zona intermedia está sujeta a mayores desviaciones, pues la intensidad de luz dispersada apenas muestra variación angular, pudiendo llegar el error a un 20%, lo que se traduce en 1 – 1.5 nm. En relación a la longitud de correlación obtenida por dispersión de luz dinámica, en las cercanías del punto crítico el sistema pasa de la región hidrodinámica a la localmente hidrodinámica, por lo que se empiezan a encontrar desviaciones en las representaciones del inverso del tiempo de relajación respecto al cuadrado del módulo del vector de onda ($1/\tau = Dq^2$), afectando así a los valores de $\xi_{\text{dinámica}}$, lo que sin duda contribuye a la mayor variabilidad asociada a esta área intermedia.

Es importante recordar en este punto como la presencia de NaBr puede contribuir a la formación de agregados o estructuras supramoleculares. Como se verá en la presentación de los resultados de resonancia magnética nuclear, estos agregados tendrían un tamaño medio aproximado de 1.16 nm. Aunque debido a este reducido tamaño no sería posible su detección mediante dispersión de luz estática (ver Figura 4.23, para $\xi \approx 5$ nm, nos encontramos en el límite de detección de la técnica), sí podrían observarse en dinámica; como puede verse en la citada figura, la longitud de correlación se mantiene en un valor constante aproximado de 1 nm a temperaturas alejadas del punto crítico (1.10 nm para S3, 1.12 nm para S4 y 1.14 nm para S5, coincidentes dentro del error experimental), no observándose el decaimiento esperado como consecuencia de la disminución del tamaño de las fluctuaciones críticas al alejarse el sistema de la temperatura de separación de fases. Estos valores son significativamente más elevados que la amplitud de la longitud de correlación estática (ξ_0). En la Figura 4.50 se analizarán estos aspectos con mayor detalle.

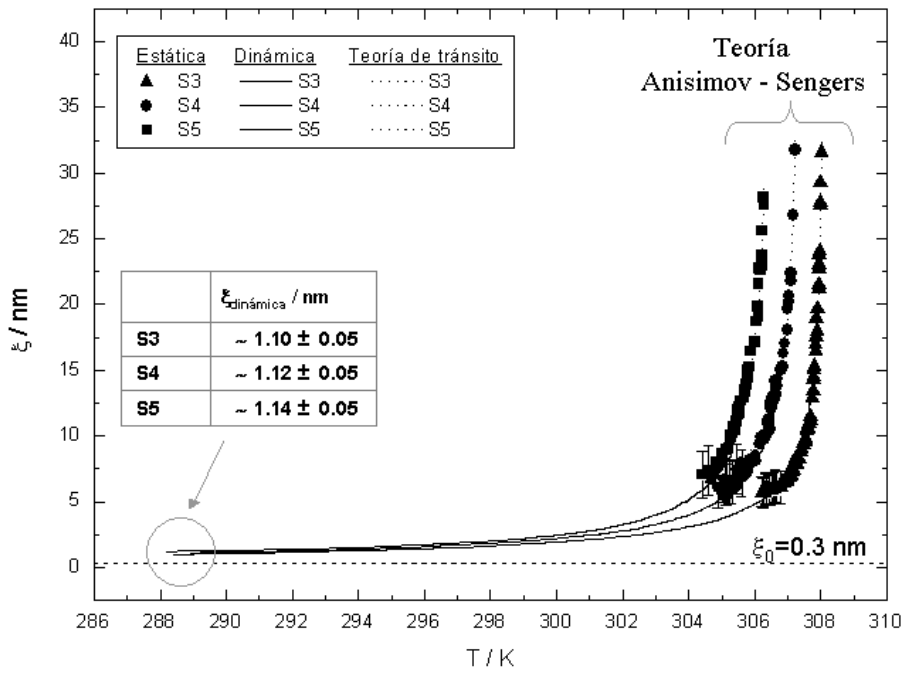


Figura 4.23. Comparación de la longitud de correlación (ξ) obtenida con medidas de dispersión de luz estática ($\xi_{\text{ESTÁTICA}}$), con la correspondiente a dispersión de luz dinámica ($\xi_{\text{DINÁMICA}}$). Línea discontinua, ajustes de los valores experimentales a la Teoría de Anisimov – Sengers (sólo zona señalada, ver detalles en Capítulo 3); línea continua, $\xi_{\text{DINÁMICA}}$; símbolos, $\xi_{\text{ESTÁTICA}}$. Para la zona intermedia se indican los errores en la determinación de $\xi_{\text{ESTÁTICA}}$. Línea discontinua horizontal, amplitud de la longitud de correlación (ξ_0) obtenida con medidas de dispersión de luz estática. T, temperatura.

FUNCIÓN DE KAWASAKI

Siguiendo el procedimiento expuesto en el Capítulo 2, *Análisis de la dinámica en fluidos*, se comparan a continuación los coeficientes de difusión obtenidos experimentalmente con las predicciones de la Teoría de Acoplamiento de Modos, Ecuación (2.34) que se transcribe a continuación a efectos de claridad en la exposición

$$D^* = \frac{D_{\text{exp}} 6\pi\eta\xi}{k_B T} = K(x)R(x) \quad (2.34)$$

Los resultados se muestran en las Figuras 4.24 – 4.26

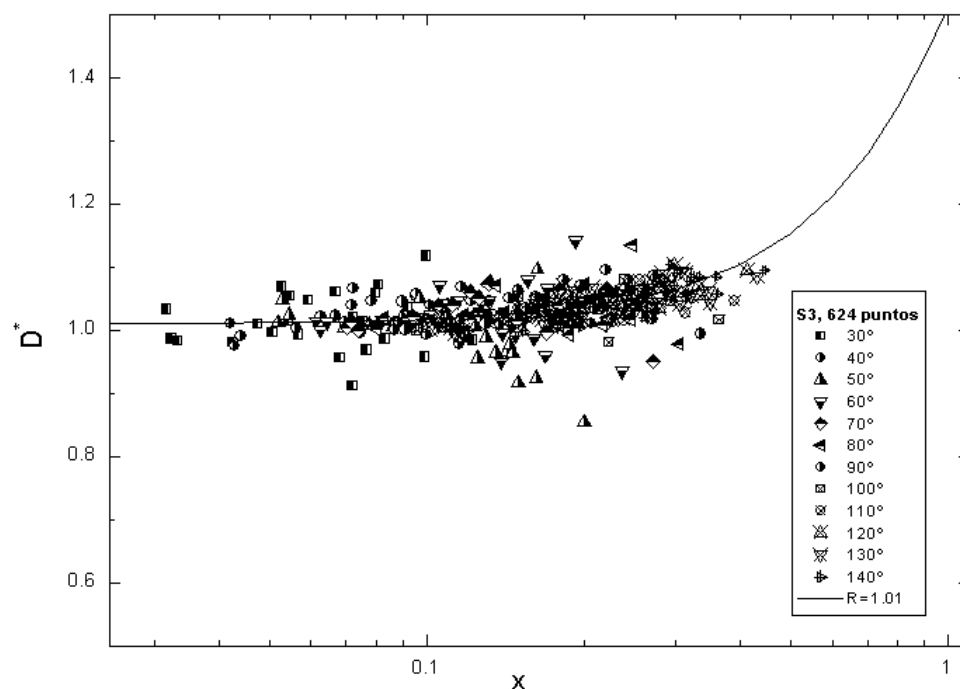


Figura 4.24. Coeficiente de difusión reducido (D^*) de la muestra S3. Línea continua, función de Kawasaki (Teoría de Acoplamiento de Modos). $x=q\xi$; q , módulo del vector de onda; ξ , longitud de correlación.

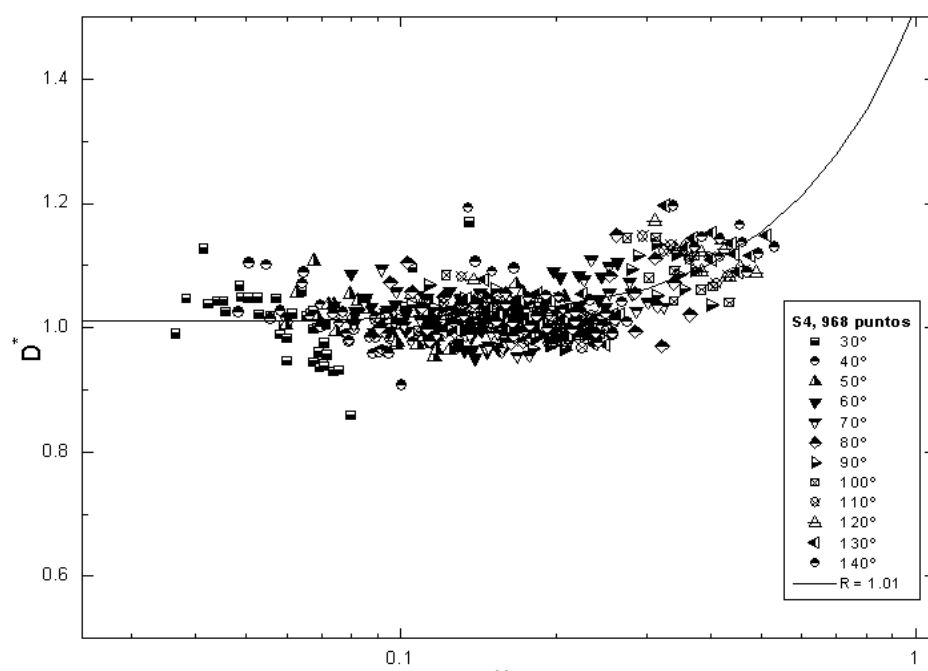


Figura 4.25. Coeficiente de difusión reducido (D^*), de la muestra S4. Línea continua, función de Kawasaki (Teoría de Acoplamiento de Modos). $x=q\xi$; q , módulo del vector de onda; ξ , longitud de correlación.

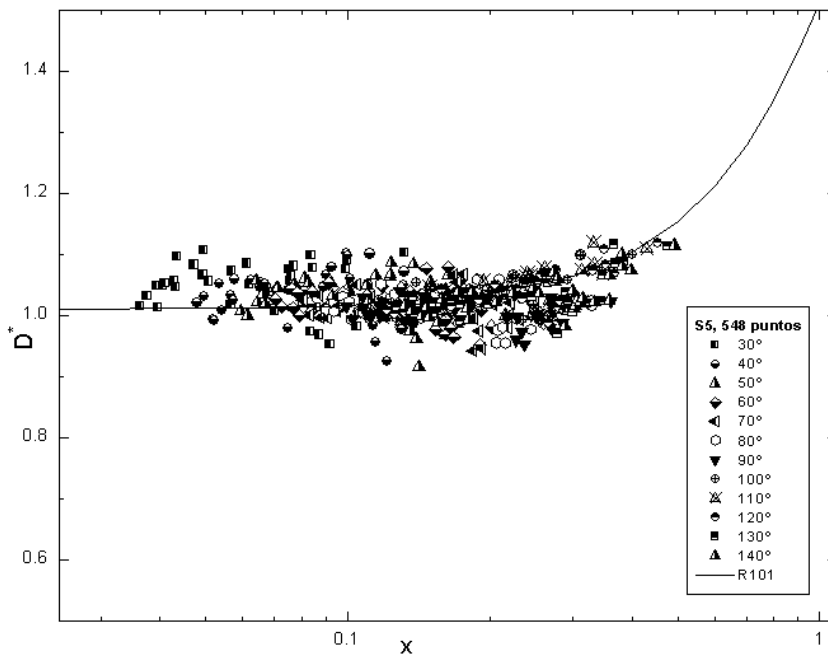


Figura 4.26. Coeficiente de difusión reducido (D^*) de la muestra S5. Línea continua, función de Kawasaki (Teoría de Acoplamiento de Modos). $x=q\xi$; q , módulo del vector de onda; ξ , longitud de correlación.

Para la obtención de los coeficientes de difusión reducidos y su comparación con la Teoría de Acoplamiento de Modos en la aproximación de Kawasaki, se ha empleado la longitud de correlación obtenida por dispersión de luz estática. Teniendo en cuenta que las Figuras 4.24 – 4.26 reúnen tres variables experimentales procedentes de medidas independientes (longitud de correlación, viscosidad y coeficiente de difusión), así como las dificultades inherentes a la obtención de datos de longitud de correlación en la zona alejada del punto crítico ya comentadas anteriormente, es importante destacar el alto grado de acuerdo entre las predicciones de la Teoría de Acoplamiento de Modos y los valores experimentales del coeficiente de difusión reducido.

Como en el caso de la viscosidad, los resultados obtenidos a partir de las funciones de correlación, a las temperaturas analizadas, pueden ser descritos mediante la teoría habitual de acoplamiento de modos, no existiendo indicación de la presencia de fenómenos de cruce debidos a la existencia de más de una longitud de escala en el sistema. Es importante señalar, no obstante que, debido a la utilización de $\xi_{\text{ESTÁTICA}}$, no se observarían desviaciones si existieran especies con tamaño inferior a 5 nm, límite de detección de la técnica, tal y como se ha indicado anteriormente.

CONDUCTIVIDAD

Tal y como se indicó en el Capítulo 2, *Conductividad*, se han realizado medidas de conductividad en el intervalo 1 kHz – 1 MHz para cada una de las mezclas críticas. En la Tabla 4.11 se indica el número de datos experimentales obtenidos en cada caso. En las Figuras 4.27 – 4.29 se presentan algunos de los resultados obtenidos para la resistencia en paralelo (R_p) en función de la frecuencia (ω). Puede observarse una disminución de la resistencia con el aumento de temperatura para todas las frecuencias medidas. En relación a la dependencia con la frecuencia, pueden distinguirse tres zonas: en la región correspondiente a 1KHz – 5 kHz se produce un ligero descenso de la resistencia; entre 5 kHz y 200 kHz, R_p tiene un valor prácticamente constante y, finalmente, entre 200 kHz y 1 MHz, se produce un aumento significativo. Tras esta primera caracterización de carácter general, el estudio se ha centrado en el análisis del comportamiento a dos frecuencias, $\omega = 1$ kHz y $\omega = 1$ MHz, para lo cual se han realizado un mayor número de medidas en función de la temperatura, tal y como se indica en la Tabla 4.12, y para los que se analizará el comportamiento crítico de la conductividad, tal y como se expone en la próxima sección.

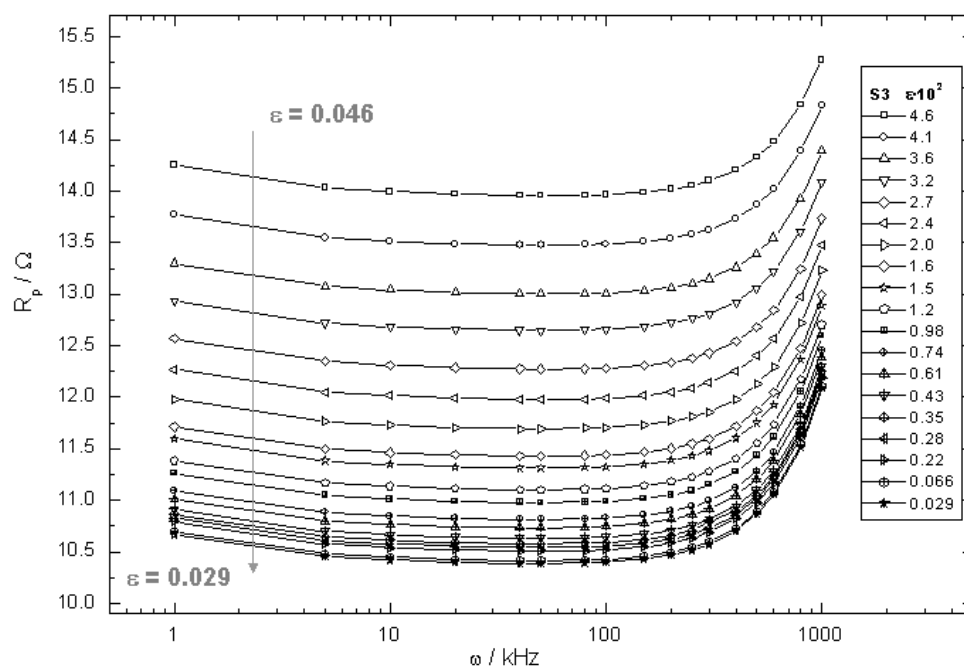


Figura 4.27. Resistencia en paralelo (R_p) en función de la frecuencia (ω), para la muestra S3. ϵ , temperatura reducida.

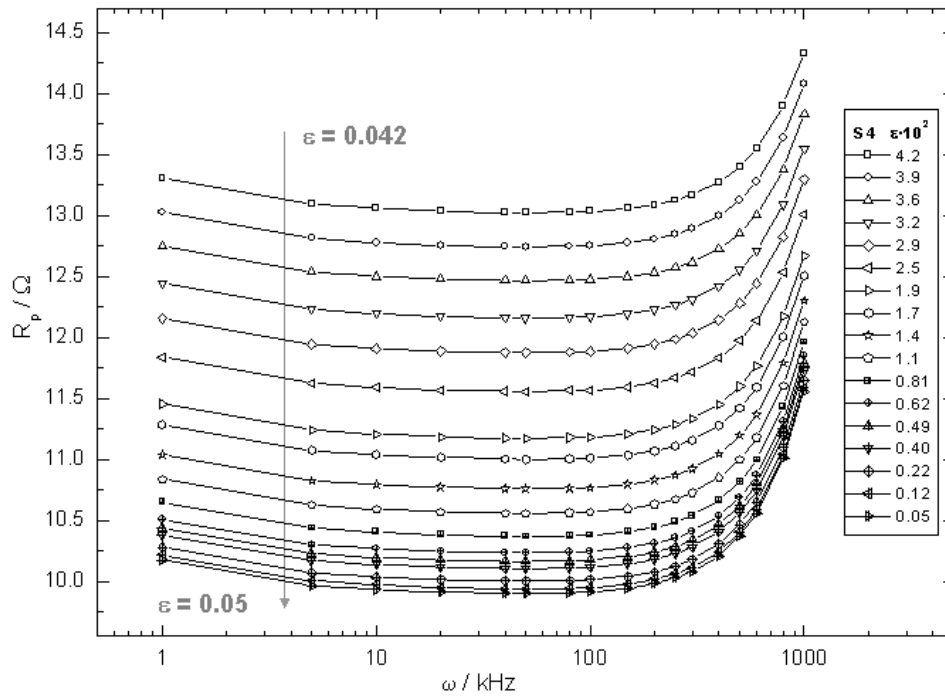


Figura 4.28. Resistencia en paralelo (R_p) en función de la frecuencia (ω), para la muestra S4. ϵ , temperatura reducida.

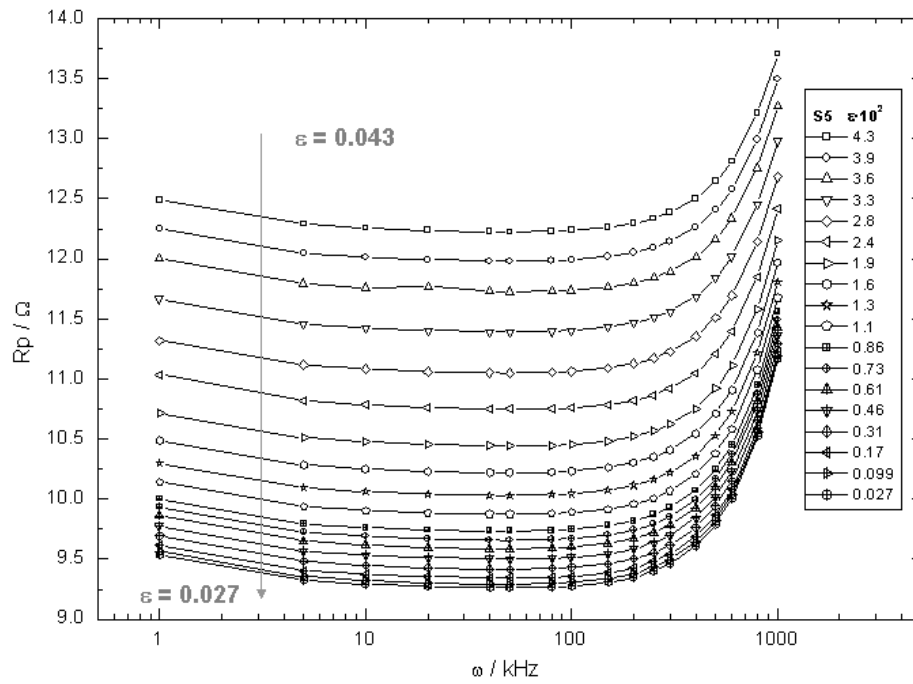


Figura 4.29. Resistencia en paralelo (R_p) en función de la frecuencia (ω), para la muestra S5. ϵ , temperatura reducida.

Tabla 4.11. Datos experimentales obtenidos para cada una de las muestras estudiadas, correspondiente al estudio general de la variación de la resistencia en paralelo (R_p) con la frecuencia(ω).

	Nº de frecuencias (ω)	Nº de temperaturas	Nº de datos
S3	17	19	323
S4	17	17	289
S5	17	18	306

Tabla 4.12. Datos experimentales obtenidos para cada una de las muestras estudiadas, correspondiente al estudio específico de la variación de la conductividad (κ) con la temperatura a dos frecuencias, $\omega = 1\text{kHz}$ y $\omega = 1\text{MHz}$.

	Nº de frecuencias (ω)	Nº de temperaturas	Nº de datos
S3	2	75	150
S4	2	93	186
S5	2	109	218

DISPERSIÓN DE MAXWELL - WAGNER

Como en el caso de la permitividad dieléctrica, la conductividad depende de la frecuencia del campo eléctrico. En el primer caso, se ha observado una dispersión a baja frecuencia [30,31,32], lo que se ha atribuido a la polarización de Maxwell-Wagner causada por la presencia de impurezas iónicas en la disolución. De esta forma, a bajas frecuencias y en la vecindad del punto crítico, se observa un incremento significativo en la permitividad, mientras que a altas frecuencias, su comportamiento es suave. En el caso de la conductividad, la dispersión de Maxwell-Wagner afecta a las medidas de alta frecuencia de la anomalía crítica. Siguiendo a Wagner [33], la conductividad compleja de un sistema que contiene partículas de forma definida (esferas...), estables en un medio continuo viene definida por

$$\kappa^* = \kappa_I + \frac{i\omega\tau(\kappa_h - \kappa_I)}{1 + i\omega\tau} + i\omega\epsilon_0\epsilon_I \quad (4.21)$$

$$\epsilon_h = \epsilon_B \frac{2\epsilon_B + \epsilon_D - 2\phi(\epsilon_B - \epsilon_D)}{2\epsilon_B + \epsilon_D + 2\phi(\epsilon_B - \epsilon_D)} \quad (4.22)$$

$$\kappa_I = \kappa_B \frac{2\kappa_B + \kappa_D - 2\phi(\kappa_B - \kappa_D)}{2\kappa_B + \kappa_D + 2\phi(\kappa_B - \kappa_D)} \quad (4.23)$$

$$\kappa_h = \left\{ \kappa_B (2\varepsilon_B + \varepsilon_D)^2 + \left[(9\kappa_D - 2\kappa_B) \varepsilon_B^2 - 8\kappa_B \varepsilon_B \varepsilon_D + \kappa_B \varepsilon_D^2 \right] \phi - 2\kappa_B (\varepsilon_B - \varepsilon_D)^2 \phi^2 \right\} / \left[2\varepsilon_B + \varepsilon_D + \phi(\varepsilon_B - \varepsilon_D) \right]^2 \quad (4.24)$$

donde κ_l es la conductividad a baja frecuencia, κ_h la correspondiente a altas frecuencias; ε_D y κ_D son la permitividad y la conductividad en el interior de las partículas esféricas, respectivamente; ε_B y κ_B las correspondientes al medio que las rodea; ϕ es la fracción en volumen de una partícula. En la vecindad del punto crítico, la permitividad de las partículas y del medio circundante es similar. De esta forma,

$$\begin{aligned} \varepsilon_D - \varepsilon_B &\ll \varepsilon_D - \varepsilon_B; & \varepsilon_D \varepsilon_B &\approx \varepsilon_B^2 \\ \kappa_D - \kappa_B &\ll \kappa_D - \kappa_B; & \kappa_D \kappa_B &\approx \kappa_B^2 \end{aligned} \quad (4.25)$$

Despreciando los términos menores y tomando $\phi=0.5$, de las ecuaciones (4.22), (4.23) y (4.24),

$$\kappa_h = \kappa_B + \frac{4.5 \varepsilon_B^2}{(2\varepsilon_B + \varepsilon_D)^2} (\kappa_D - \kappa_B); \quad \kappa_l = \kappa_B \quad (4.26)$$

por lo que si la conductividad dentro de las partículas es superior a la del medio que las rodea, el incremento de frecuencia tendrá como consecuencia un descenso en la conductividad.

El incremento debido a la dispersión de Maxwell - Wagner para la conductividad viene dado por

$$\Delta\kappa_{MW} = \kappa_h - \kappa_l = \frac{4.5 \varepsilon_B^2}{(2\varepsilon_B + \varepsilon_D)^2} (\kappa_D - \kappa_B) \quad (4.27)$$

Suponiendo que $\kappa_D - \kappa_B \approx x_D - x_B \approx \varepsilon^\beta$, donde x es la concentración del componente polar en la partícula (x_D) o en el medio circundante (x_B). De esta manera, la dependencia con la temperatura

$$\Delta\kappa_{MW} \sim \frac{4.5 \varepsilon_B^2}{(2\varepsilon_B + \varepsilon_D)^2} \varepsilon^\beta \quad (4.28)$$

siendo β el exponente crítico del parámetro de orden. El desarrollo que conduce a esta ecuación supone que el diámetro de las partículas es independiente de la temperatura. Finalmente, la contribución de Maxwell-Wagner vendría definida por

$$\Delta\kappa_{MW} = \Delta\kappa_l + A \varepsilon^\beta \quad (4.29)$$

La Ecuación (4.29) se ha aplicado a la diferencia entre las frecuencias 1 kHz y 1 MHz. En la Figura 4.30 pueden observarse los resultados para las tres muestras críticas.

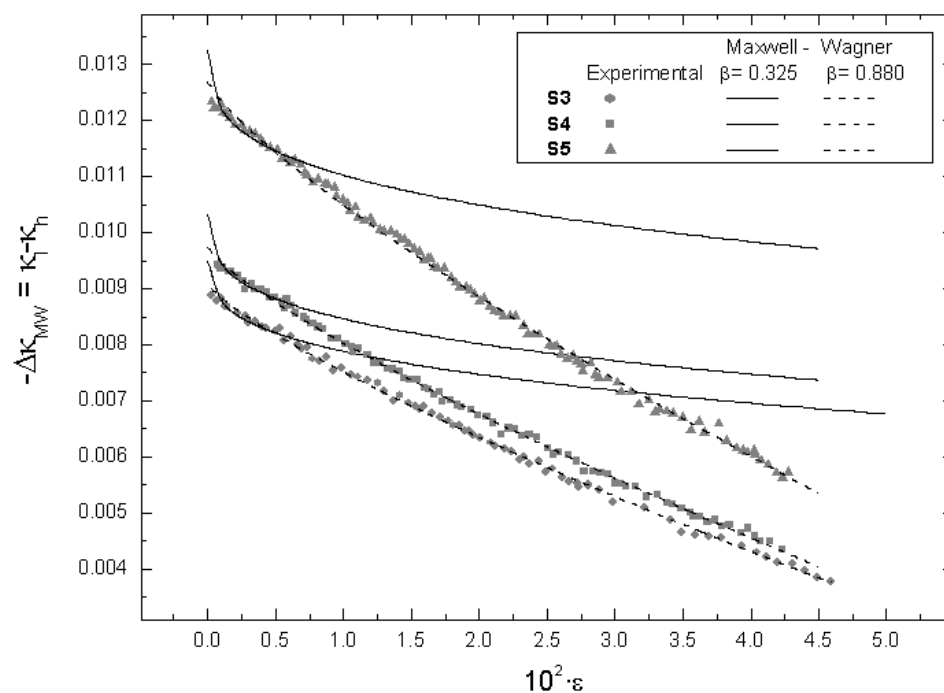


Figura 4.30. Dispersión de Maxwell – Wagner ($\Delta\kappa_{MW}$) para las tres muestras críticas. Líneas discontinuas, ajustes con $\beta=0.880$ (mejor ajuste); líneas continuas, $\beta=0.325$ (valor teórico). κ_L , conductividad a baja frecuencia; κ_H , conductividad a alta frecuencia. ε , temperatura reducida.

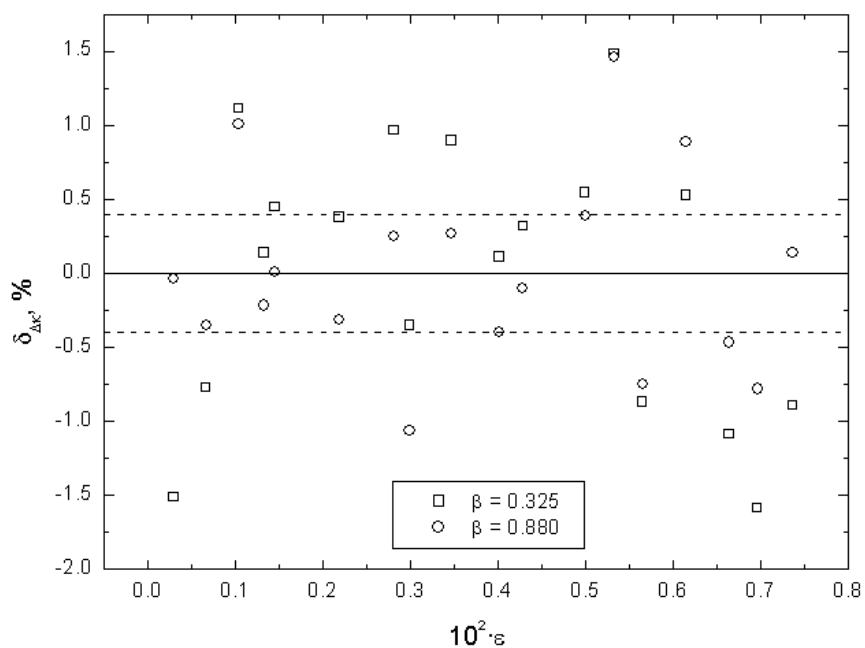


Figura 4.31. Desviaciones ($\delta_{\Delta\kappa}$) a los ajustes presentados en la Figura 4.30 para la muestra S3. Línea horizontal discontinua, error experimental de la diferencia ($\Delta\kappa_{MW}$). ε , temperatura reducida.

Como puede observarse en la Figura 4.31 correspondiente a la muestra S3, el exponente teórico $\beta = 0.325$ no es capaz de ajustar los datos experimentales en el intervalo cercano al punto crítico medido experimentalmente (figuras análogas podían haberse representado para las muestras S4 y S5). Por lo tanto, la dependencia con la temperatura de la contribución de Maxwell – Wagner a la conductividad, tal y como describe la Ecuación (4.29), no es capaz de explicar los resultados experimentales. Independientemente de la dependencia con la temperatura, los resultados muestran que, puesto que se ha obtenido una disminución de la conductividad con el aumento de frecuencia, el medio que rodea a las fluctuaciones de concentración debe tener una conductividad superior al interior de éstas (Ecuación (4.26)); se observa, asimismo, un aumento de la diferencia ($\Delta\kappa_{MW}$) al acercarse el sistema al punto crítico. Cualitativamente, esta situación es compatible con la presencia de una elevada concentración de NaBr en el medio y con un aumento progresivo de la 3-metilpiridina (favorecido a altas frecuencias) hacia el interior de las fluctuaciones “ricas” en NaBr, lo que provoca una disminución de la conductividad en el interior de éstas. En este caso, la disminución de la conductividad con la frecuencia estaría controlado por la difusión de las moléculas de 3-metilpiridina o por otros fenómenos (viscosidad, agregación...), por lo que la dependencia de $\Delta\kappa_{MW}$ con la temperatura sería más complicada de lo enunciado en (4.29). Es importante señalar que, a la temperatura más cercana al punto crítico a la que se ha medido la conductividad ($\varepsilon \sim 10^{-3}$), la longitud de correlación tiene un valor del orden de 4 nm, por lo que, aún teniendo lugar efectos críticos, estos no se encuentran en su máximo valor. Asimismo, tal y como se mostrará al exponer los resultados obtenidos por resonancia magnética nuclear en la próxima sección, existen en el sistema agregados ricos en 3-metilpiridina con un tamaño aproximado de 1.16 nm, por lo que no toda la 3MP presente en el sistema se encuentra libre.

COMPORTAMIENTO CRÍTICO

Siguiendo el procedimiento expuesto en el Capítulo 2, se han realizado ajustes de los valores experimentales a la Ecuación (2.38), que a efectos de claridad en la exposición se transcribe a continuación. En las Figuras 4.32 – 4.37 se muestran los ajustes obtenidos a 1 kHz ya 1 MHz para las tres mezclas estudiadas, y en las Tablas 4.13 – 4.15 los parámetros obtenidos.

$$\kappa = \kappa_{reg}(\varepsilon) + \Delta\kappa_c + B_{crit}\varepsilon + \kappa_0\varepsilon^{\beta} \quad (2.38)$$

donde $\kappa_{reg}(\varepsilon) = A \exp\left[\frac{-B}{T - T_0}\right]$

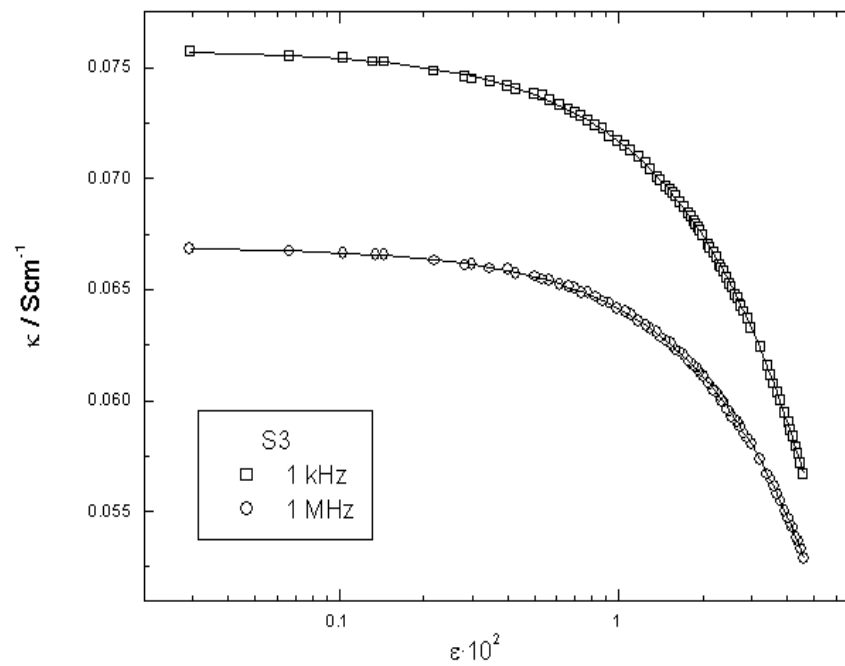


Figura 4.32. Ajustes a la Ecuación (2.38) de la conductividad (κ) de la muestra S3, a 1 kHz y a 1 MHz. ϵ , temperatura reducida.

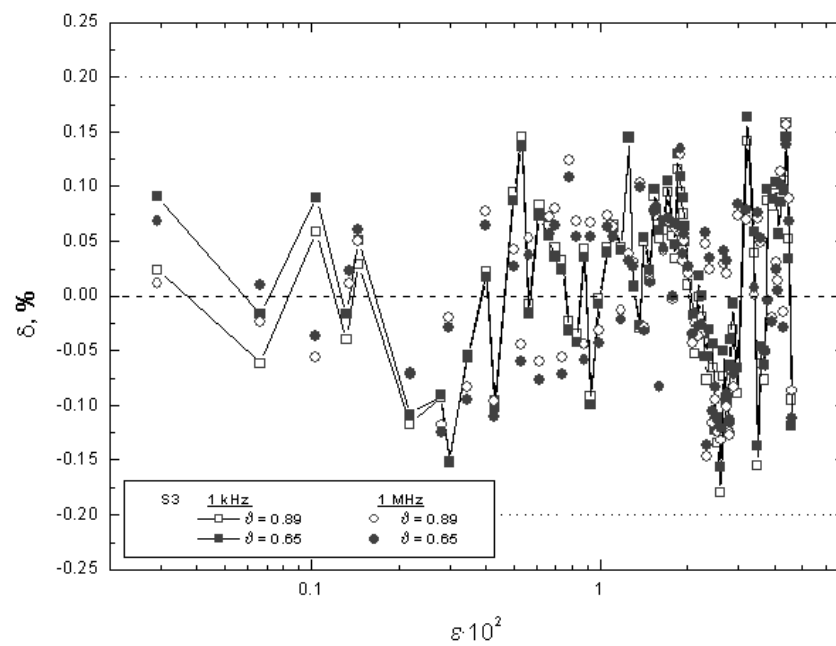


Figura 4.33. Desviaciones (δ) de los ajustes presentados en la Figura 4.32. δ , exponente crítico de la conductividad; líneas discontinuas ($\pm 0.20\%$), banda de error experimental. ϵ , temperatura reducida.

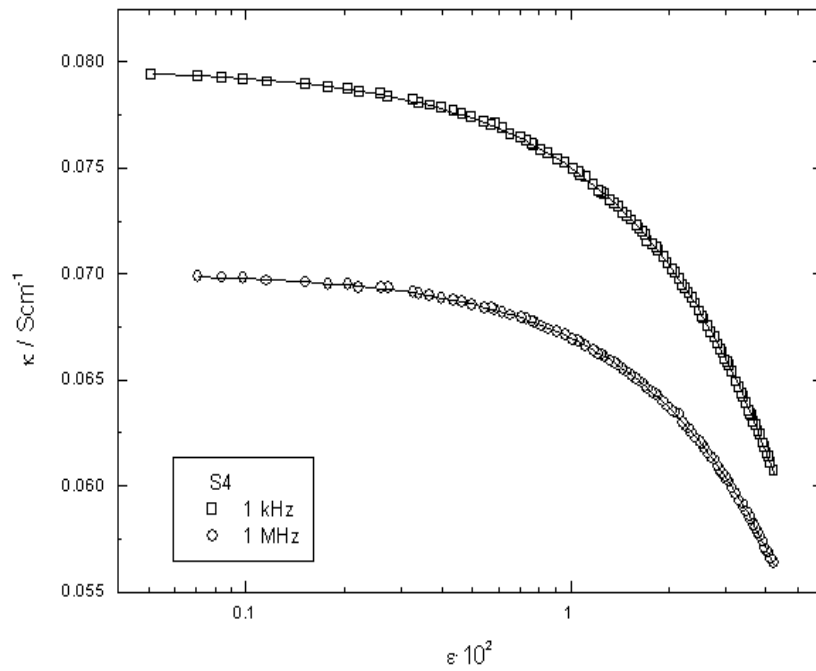


Figura 4.34. Ajustes a la Ecuación (2.38) de la conductividad (κ) de la muestra S4, a 1 kHz y a 1 MHz.

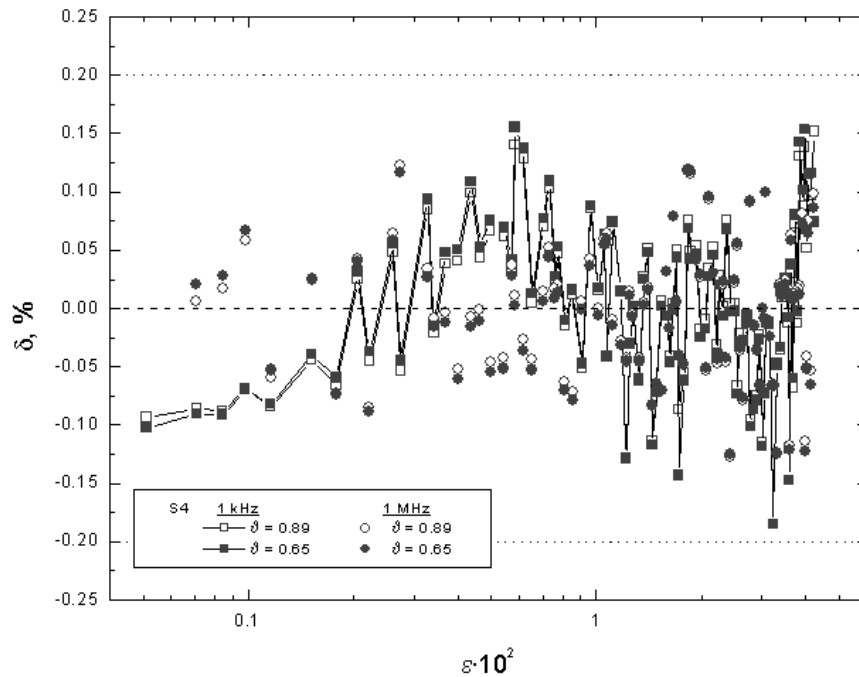


Figura 4.35. Desviaciones (δ) de los ajustes presentados en la Figura 4.34. ϑ , exponente crítico de la conductividad; líneas discontinuas ($\pm 0.20\%$), banda de error experimental. ε , temperatura reducida.

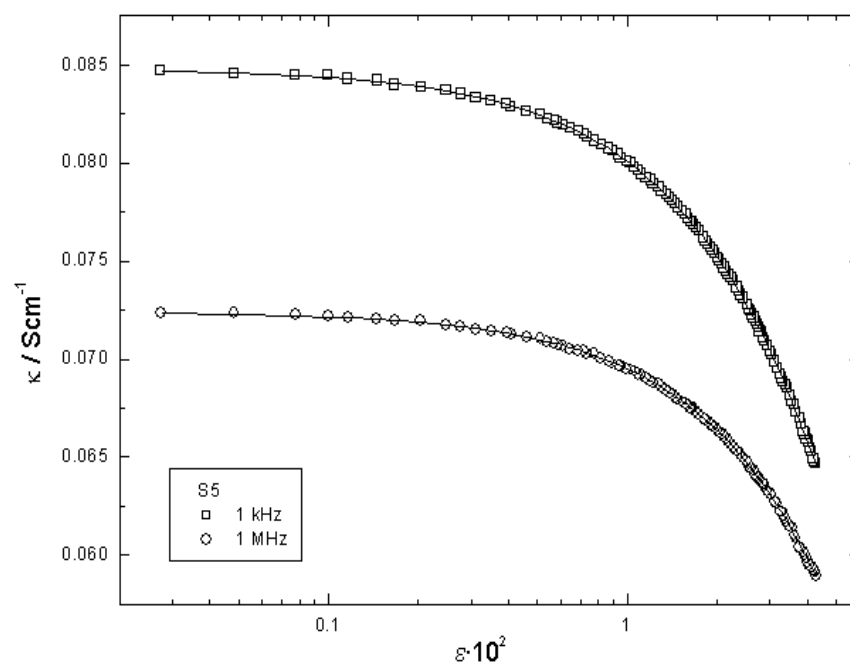


Figura 4.36. Ajustes a la Ecuación (2.38) de la conductividad (κ) de la muestra S5, a 1 kHz y a 1 MHz.

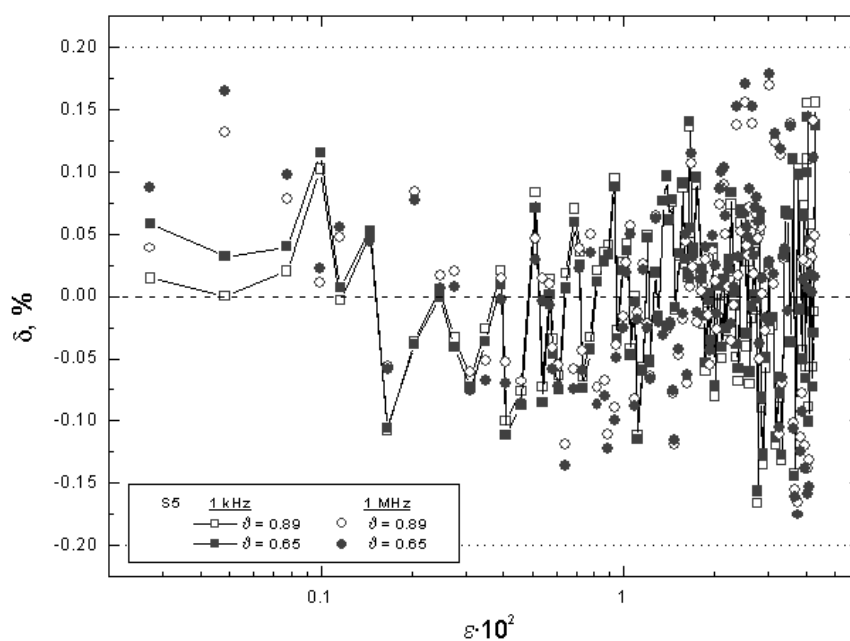


Figura 4.37. Desviaciones (δ) de los ajustes presentados en la Figura 4.36. θ , exponente crítico de la conductividad; líneas discontinuas ($\pm 0.20\%$), banda de error experimental. ϵ , temperatura reducida.

Tabla 4.13. Parámetros de los ajustes mostrados en la Figura 4.32, correspondientes a la muestra S3. $T_0=0$ en todos los casos (ver Ecuación 2.38)

S3	A	B	$\Delta\kappa_c$	B_{crit}	κ_0	ϑ	$10^9 \chi^2$
1 kHz	7.5	1247	-0.055	-0.036	0.090	0.89 (fijo)	3.37
	8.4	1256	-0.066	0.097	0.015	0.65 (fijo)	3.18
1 MHz	0.20	1048	0.059	-0.43	0.11	0.89 (fijo)	2.38
	0.21	1056	0.039	-0.32	0.014	0.65 (fijo)	2.27

Tabla 4.14. Parámetros de los ajustes mostrados en la Figura 4.34, correspondientes a la muestra S4. $T_0=0$ en todos los casos (ver Ecuación 2.38)

S4	A	B	$\Delta\kappa_c$	B_{crit}	κ_0	ϑ	$10^9 \chi^2$
1 kHz	10.6	1915	0.058	-0.28	-0.033	0.89 (fijo)	2.53
	22.8	1886	0.030	-0.18	0.0041	0.65 (fijo)	2.27
1 MHz	0.37	1018	0.056	-0.39	0.083	0.89 (fijo)	1.75
	0.064	569	0.059	-0.33	0.0097	0.65 (fijo)	1.73

Tabla 4.15. Parámetros de los ajustes mostrados en la Figura 4.36, correspondientes a la muestra S5. $T_0=0$ en todos los casos (ver Ecuación 2.38)

S5	A	B	$\Delta\kappa_c$	B_{crit}	κ_0	ϑ	$10^9 \chi^2$
1 kHz	42.3	1928	0.0064	-0.22	0.14	0.89 (fijo)	2.45
	40.9	1929	0.0091	-0.091	0.017	0.65 (fijo)	2.50
1 MHz	5.10	2036	0.065	-0.45	0.12	0.89 (fijo)	2.63
	5.72	2034	0.064	-0.32	0.016	0.65 (fijo)	3.08

En los ajustes mostrados en las Figuras 4.32, 4.34 y 4.36, cuyas desviaciones en todos los casos se encuentran dentro del error experimental (Figuras 4.33, 4.35 y 4.37), no es posible distinguir entre los correspondientes a los distintos valores del exponente ϑ , por lo que no es posible decantarse por un mecanismo de conducción determinado entre los propuestos (ver Capítulo 2, *Conductividad*), pudiendo ésta estar asociada a fluctuaciones de corto alcance, salto de protones en el medio (*hopping*), percolación de iones, o una combinación de los anteriores. Gran parte de las dificultades en la determinación de ϑ se deben a que la conductividad, como la viscosidad, tiene una anomalía débil. Además, en las medidas eléctricas surge un problema adicional relacionado con la dispersión Maxwell-Wagner, que domina el comportamiento a alta

frecuencia. En cualquier caso, la conductividad no parece verse afectada por efectos de cruce relacionados con la existencia de dos factores de escala. No obstante, la observación de χ^2 , introduce matices en las líneas anteriores. En primer lugar, parece que en las muestras S3 y S4, está favorecido el ajuste con $\vartheta = 0.65$, lográndose menores χ^2 en el caso de los datos correspondientes a 1 MHz; por el contrario, para la muestra S5, los mejores resultados corresponden a los ajustes a baja frecuencia y con $\vartheta = 0.89$. Esta situación podría apuntar a un cambio en el mecanismo de conducción de las muestras con el incremento de la concentración de sal, si bien se necesitan ulteriores estudios con muestras a otras composiciones en NaBr y a temperaturas más cercanas al punto crítico para dilucidar esta situación.

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Siguiendo el procedimiento expuesto en el Capítulo 2, *Resonancia magnética nuclear*, se han obtenido los coeficientes de autodifusión para las tres muestras críticas. A continuación se muestran los resultados experimentales. Es importante señalar en este punto que en las muestras críticas se ha sustituido el agua por agua deuterada (D_2O , Carlo Erba, 99.8%), lo que tiene como consecuencia un cambio en las temperaturas críticas (ver Tabla 4.16), por lo que a los resultados obtenidos se les dará un tratamiento especial, con un carácter fundamentalmente cualitativo. La determinación de la temperatura crítica ha seguido el procedimiento expuesto en el Capítulo 2, *Preparación de muestras - Metodología básica*, correspondiente a su determinación en $3MP - H_2O - NaBr$.

En la Figura 4.38 se muestra un ejemplo del decaimiento temporal libre de la magnetización en el plano xy (FID,[34]) y su espectro asociado (transformada de Fourier) obtenido para la muestra S3, a 287 K, y correspondiente a un gradiente de campo magnético de un 14%.

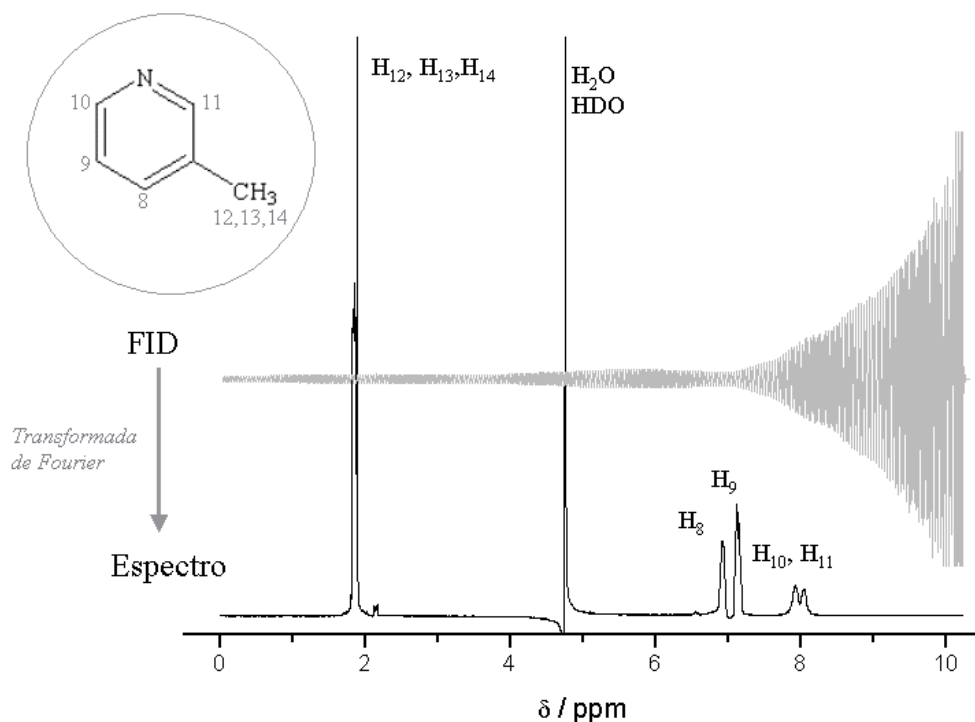


Figura 4.38. FID y espectro de RMN, obtenido para la muestra S3, a 287.01 K, correspondiente a un gradiente de campo del 14%. δ , desplazamiento químico.

Para cada temperatura, se han obtenido 32 FID, cada uno de ellos correspondiente a distintos gradientes de campo. En la Figura 4.39 se muestran el conjunto de FID de la muestra S3, a 287 K; en la Figura 4.40, pueden observarse las transformadas de Fourier (espectros) asociadas. En la Tabla 4.16 se muestra el intervalo de temperaturas medidas y el número total de espectros obtenidos para cada una de las muestras críticas.

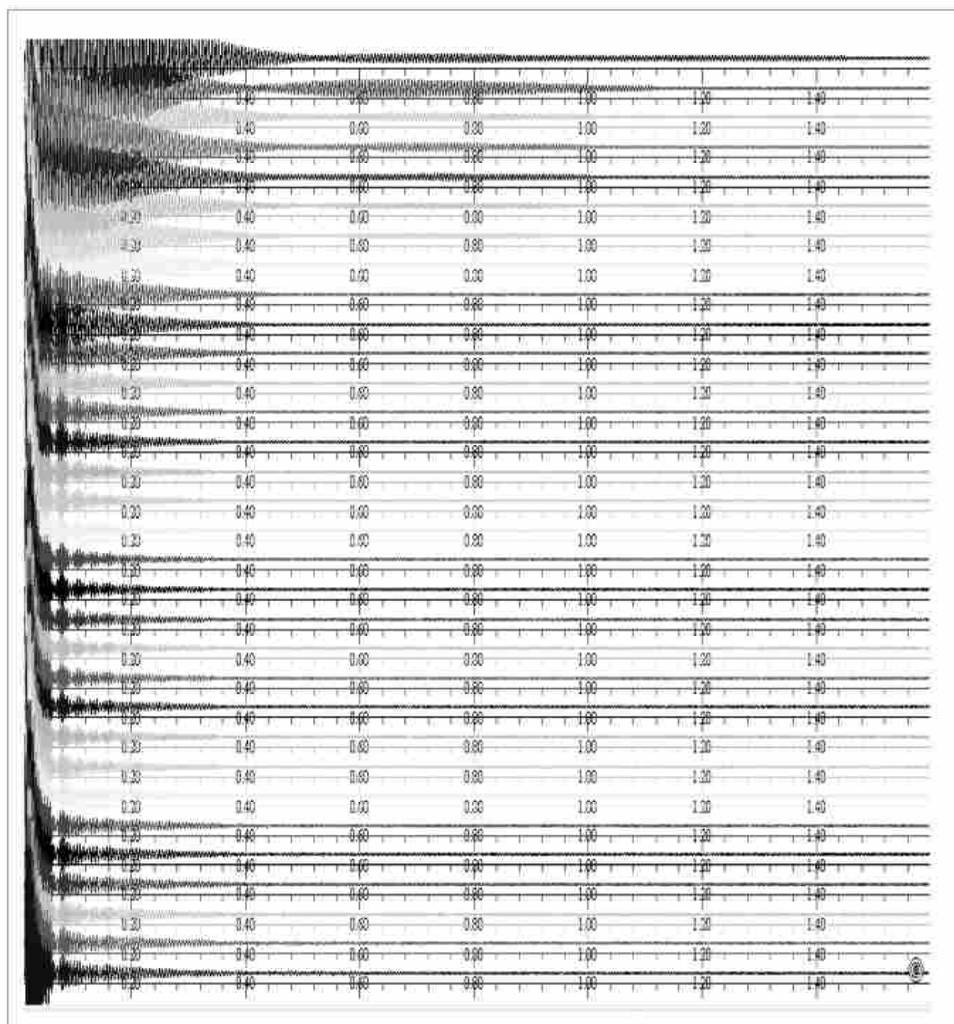


Figura 4.39. FID para la muestra S3, obtenidos a 287 K, en función del gradiente de campo aplicado, 2% (primer espectro) - 95% (último espectro).

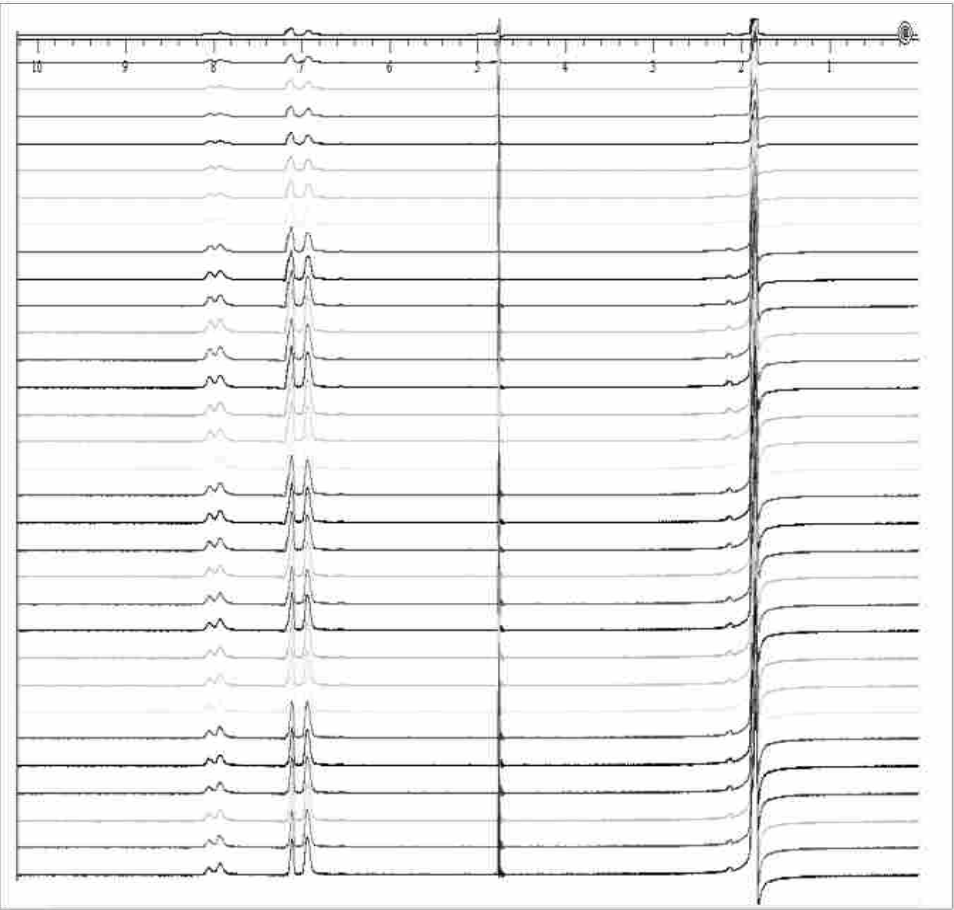


Figura 4.40. Espectros mostrados en la Figura 4.21, en función del gradiente de campo aplicado, 2% (primer espectro) - 95% (último espectro).

Tabla 4.16. Intervalo de temperaturas a las que se han obtenido espectros de RMN, para cada una de las muestras críticas. $T^{\text{RMN}}_{\text{C}}$ es la temperatura crítica de S3, S4 y S5, en las que se ha sustituido H_2O por D_2O .

	Intervalo de temperatura	Nº de temperaturas	Nº de espectros	$T^{\text{RMN}}_{\text{C}} / \text{K}$
S3	283 K – 298 K	15	480	296.150 ± 0.001
S4	283 K – 300 K	32	1024	295.324 ± 0.001
S5	283 K – 296 K	12	384	294.439 ± 0.001

Obtenidos los FID y realizada la transformación de Fourier correspondiente, se procede a la determinación de los coeficientes de autodifusión.

COEFICIENTES DE AUTODIFUSIÓN

Se ha realizado la integración de las bandas correspondientes a los ^1H 10 y 11 (aromáticos) , 12, 13 y 14 (metilos), así como al $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$. La secuencia BPP-LED empleada en el presente trabajo (ver Capítulo 2, *Resonancia magnética nuclear*) da lugar a la siguiente expresión para la atenuación de la señal de resonancia, a partir de la cual es posible obtener el coeficiente de autodifusión, D_s

$$\frac{S(g)}{S(0)} = \exp \left[-D_s \gamma^2 g^2 \delta^2 \left(4\Delta - \delta - \frac{\tau}{2} \right) \frac{1}{\pi^2} \right] \quad (4.30)$$

siendo g el gradiente de campo aplicado; γ , la razón giromagnética del protón; Δ , la separación temporal entre dos gradientes de campo; τ , el intervalo temporal entre dos pulsos de radiofrecuencia; δ , la duración del gradiente de campo. En la Figura 4.41 y 4.42 se muestra el ajuste y las desviaciones asociadas para la muestra S3, a 283.15 K, correspondiente a los ^1H 12, 13 y 14. Todas las funciones analizadas a distintas temperaturas y para las tres muestras críticas, muestran decaimiento biexponencial, obteniéndose dos coeficientes de autodifusión. En la Figura 4.41 se muestra el ajuste a dos exponenciales y el correspondiente a una exponencial para la muestra S3 a 283.15 K; puede observarse cómo en el caso de una exponencial no es posible ajustar los datos experimentales. Figuras análogas podrían haberse representado para las muestras S4 y S5 y distintas temperaturas.

En las Figuras 4.43 – 4.44 se muestran los coeficientes de autodifusión obtenidos para los ^1H 10, 11, 12, 13 y 14 en todo el intervalo de temperatura para las tres muestras críticas. El análisis de los espectros correspondientes al agua residual presente en el D_2O dan como resultado un coeficiente de autodifusión D_s de $6\text{--}7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, el habitual para el agua. El modo rápido, en todos los casos, muestra un lento incremento con la temperatura, a diferencia del modo lento, que prácticamente se mantiene constante en el mismo intervalo. El ligero aumento del coeficiente de autodifusión al acercarse el sistema a la separación de fases es algo ya encontrado en sistemas micelares [35], si bien en ese sistema la viscosidad aumenta al aumentar la temperatura debido a un crecimiento de las micelas. En nuestro caso, el crecimiento de D_s es compatible con la disminución de viscosidad del sistema a medida que éste se aproxima al punto crítico.

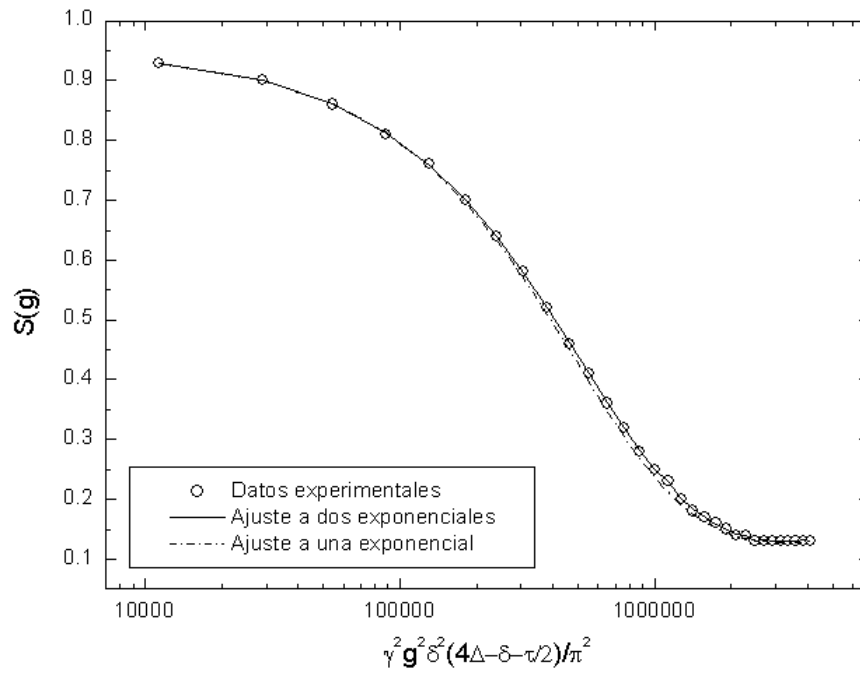


Figura 4.41. Atenuación de la señal de RMN ($S(g)$) para la secuencia BPP-LED empleada, correspondiente a los ^1H 12, 13 y 14 de la muestra S3, a 283.15 K. γ , razón giromagnética del protón; g , gradiente de campo aplicado; Δ , separación temporal entre dos gradientes de campo; δ , duración del gradiente de campo; τ , intervalo temporal entre dos pulsos de radiofrecuencia.

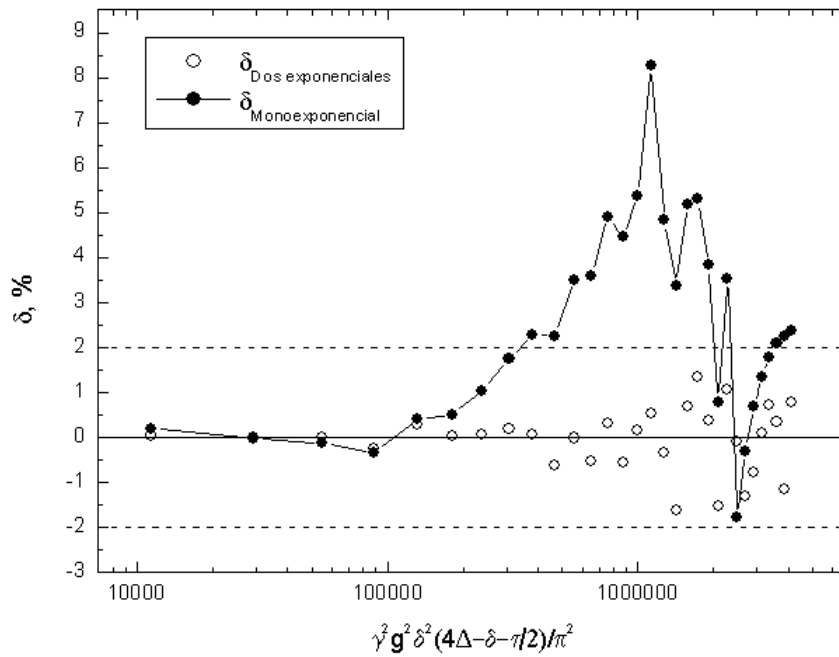


Figura 4.42. Desviaciones (δ) relativas de los ajustes presentado en la Figura 4.41. Línea discontinua horizontal, error experimental.

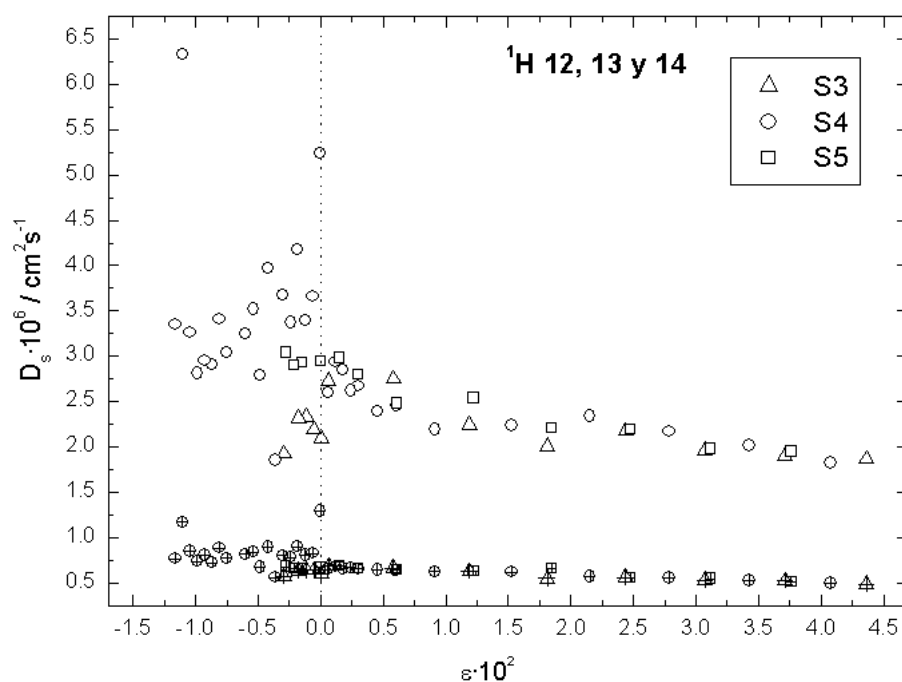


Figura 4.43. Coeficientes de autodifusión (D_s) en función de la temperatura reducida (ϵ), para ^1H 12, 13 y 14. *Modo rápido*, símbolos abiertos; *modo lento*, símbolos con cruz interior (ver *texto*). Línea discontinua vertical, inicio de la separación de fases.

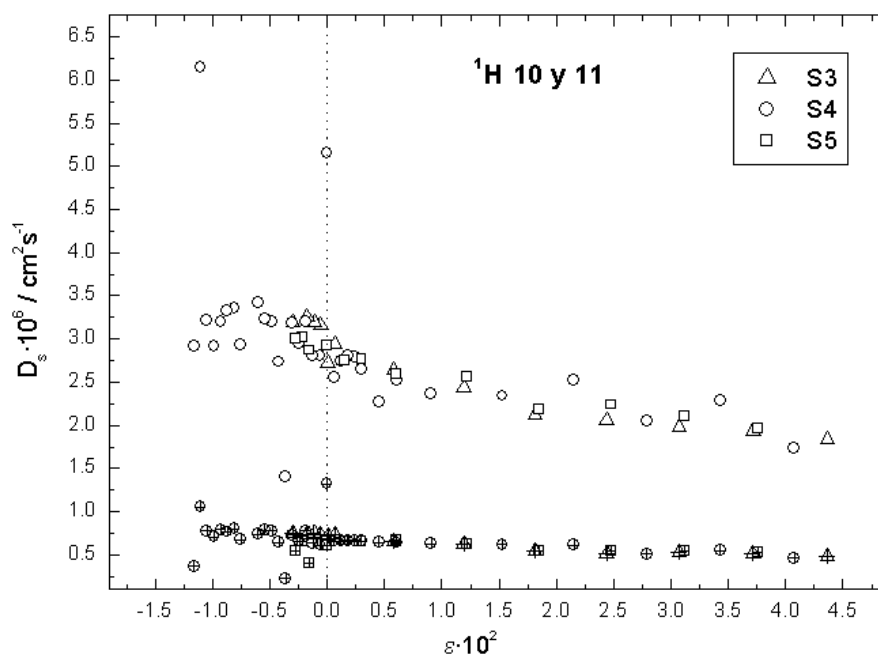


Figura 4.44. Coeficientes de autodifusión (D_s) en función de la temperatura reducida (ϵ), para ^1H 10 y 11. *Modo rápido*, símbolos abiertos; *modo lento*, símbolos con cruz interior (ver *texto*). Línea discontinua vertical, inicio de la separación de fases.

En la Figura 4.45 muestra, a modo de ejemplo, los coeficientes de autodifusión correspondientes a ^1H 10 y 11 y los coeficientes de difusión colectivos para las tres muestras críticas estudiadas. Puede observarse cómo el coeficiente de autodifusión es independiente de las fluctuaciones críticas de composición, mientras que el coeficiente de difusión colectivo disminuye notablemente a medida que el sistema se acerca al punto crítico (ver Figura 4.21). El coeficiente de autodifusión muestra tan solo una pequeña dependencia con la temperatura, tal y como predicen estudios teóricos [36-40].

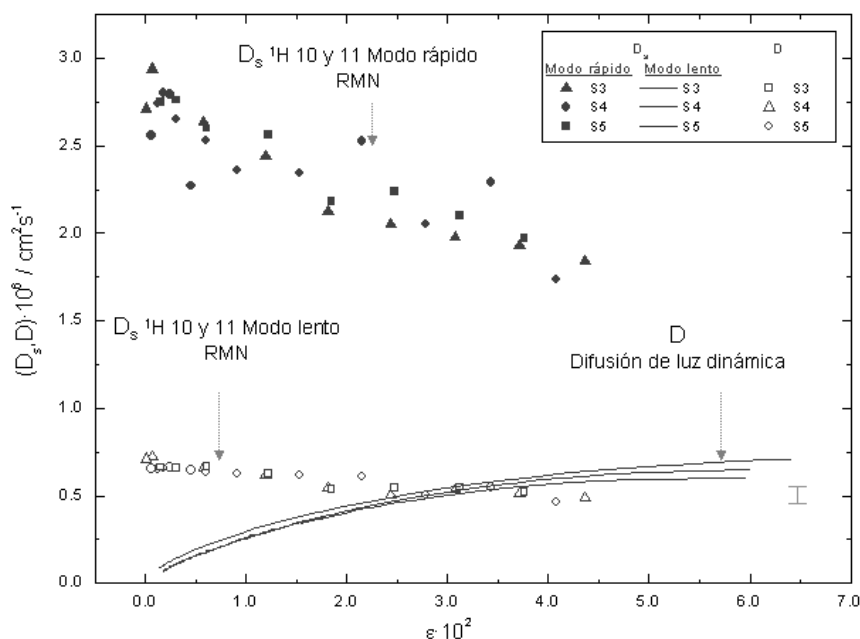


Figura 4.45. Coeficientes de autodifusión (D_s) correspondientes a ^1H 10 y 11, y los ajustes de los coeficientes de difusión colectivos (D) para las tres muestras críticas estudiadas (línea continua); ver Tabla 4.10. Barra vertical en extremo inferior derecho, error experimental de la longitud de correlación. ε , temperatura reducida.

Tal y como se comentó anteriormente (ver *Ajustes de los coeficientes de difusión*), en la Figura 4.45 puede observarse, en el intervalo de temperaturas reducidas $2.5 < \varepsilon \cdot 10^2 < 4.5$, la práctica coincidencia del coeficiente de autodifusión correspondiente al modo lento y el coeficiente de difusión colectivo, ambos con valores significativamente inferiores al coeficiente de autodifusión del modo rápido. La caracterización de las entidades en la disolución pasa, como primera etapa, por la obtención de su tamaño.

TAMAÑO DE LAS ENTIDADES EN LA DISOLUCIÓN

Para la obtención del tamaño de las entidades en la disolución se ha empleado la ecuación de Stokes – Einstein. De esta forma, el tamaño de las entidades presentes, ξ_s

$$\xi_s = \frac{k_B T}{D_s 6 \pi \eta} \quad (4.31)$$

siendo k_B la constante de Boltzmann; T la temperatura; D_s el coeficiente de autodifusión y η la viscosidad de las muestras. En las Figuras 4.46 – 4.47 (modo rápido) y 4.48 – 4.49 (modo lento) se muestran los resultados obtenidos por ajuste independiente de ambos modos; fijando ξ_s en 0.31 nm y 1.15 nm para los modos correspondientes a ^1H 10, 11, 12, 13, 14, las funciones de decaimiento de la señal (Figura 4.41) se reproducen con igual precisión. Se ha corregido la viscosidad de las muestras con la viscosidad del agua deuterada a 298.15 K, suponiendo la misma variación de la viscosidad que la obtenida para las muestras críticas usuales.

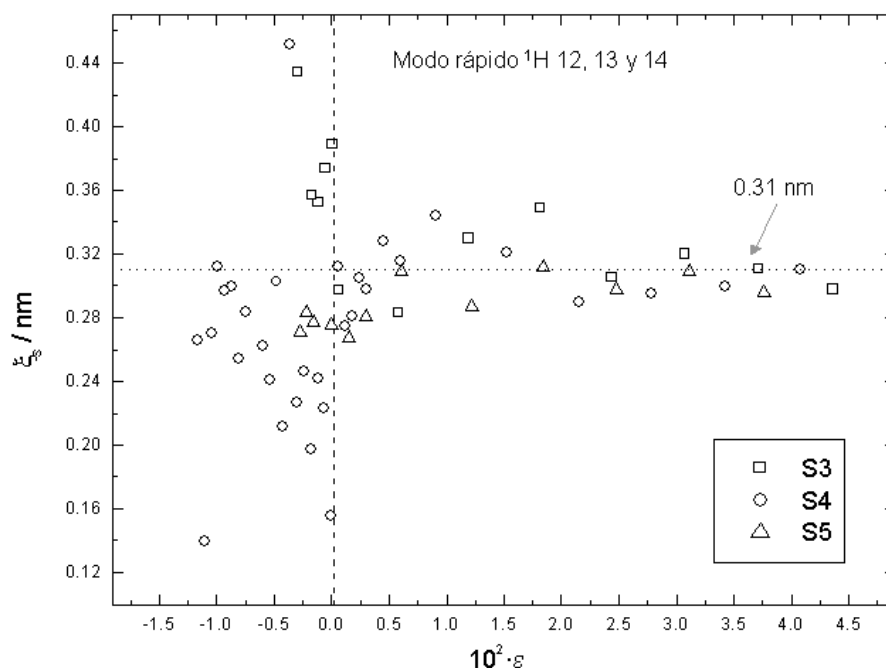


Figura 4.46. Tamaño (ξ) de las entidades en disolución en función de la temperatura reducida (ϵ) correspondiente al modo rápido de los ^1H 12, 13 y 14, para las tres muestras críticas. Línea discontinua vertical, inicio de la separación de fases.

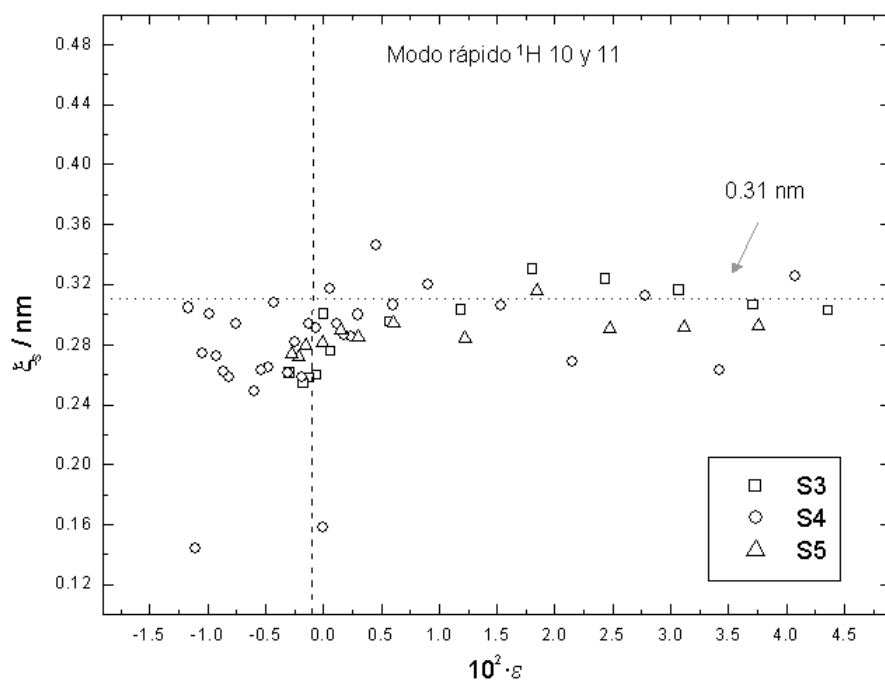


Figura 4.47. Tamaño (ξ) de las entidades en disolución en función de la temperatura reducida (ϵ) correspondiente al modo rápido de los ^1H 10 y 11, para las tres muestras críticas. Línea discontinua vertical, inicio de la separación de fases.

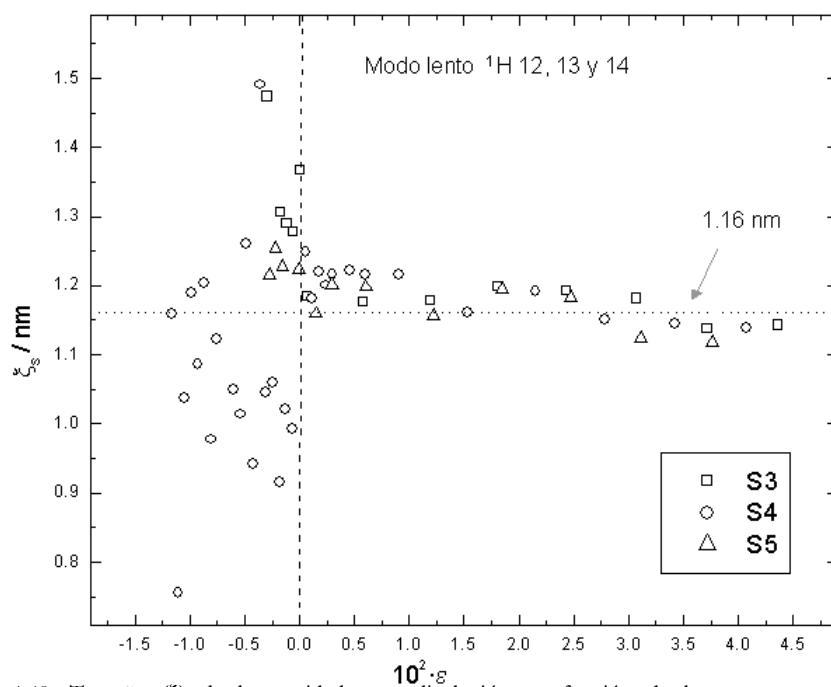


Figura 4.48. Tamaño (ξ) de las entidades en disolución en función de la temperatura reducida (ϵ) correspondiente al modo lento de los ^1H 12, 13 y 14, para las tres muestras críticas. Línea discontinua vertical, inicio de la separación de fases.

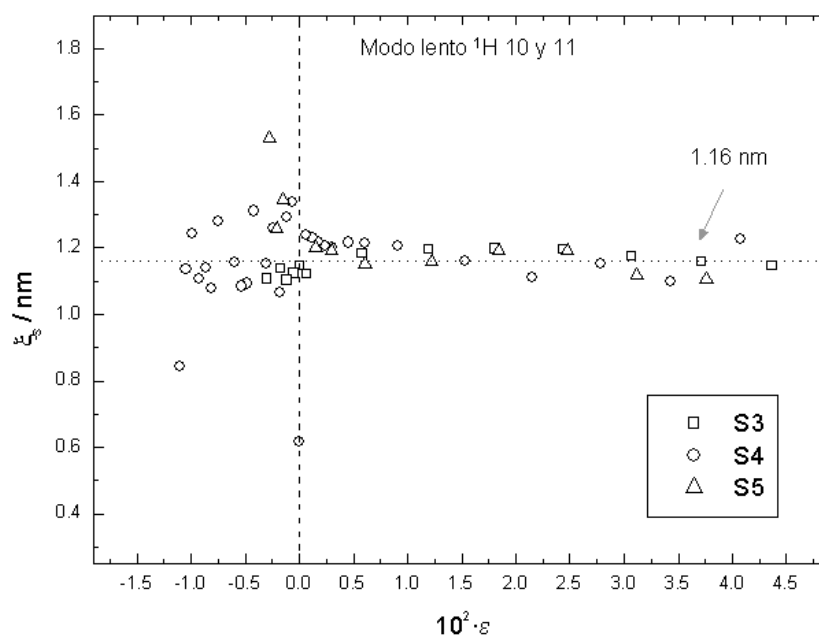


Figura 4.49. Tamaño (ξ_s) de las entidades en disolución en función de la temperatura reducida (ε) correspondiente al modo lento de los ^1H 10 y 11, para las tres muestras críticas. Línea discontinua vertical, inicio de la separación de fases.

El *modo rápido* corresponde al desplazamiento de las moléculas de 3 - metilpiridina (3MP) puesto que, tal y como se señala en las Figuras 4.46 - 4.47 (ver línea discontinua horizontal), el valor medio de ξ_s corresponde al tamaño de dicha molécula (aprox. 0.36 nm). Respecto al *modo lento* (Figuras 4.48 - 4.49), cabe señalar que ξ_s obtenido a partir de ^1H 10, 11, 12, 13 y 14 (valor medio 1.16 nm), presenta un valor del mismo orden al obtenido por Jacob *et al* por dispersión de rayos X [41].

En Figura 4.50 se puede observar la variación del tamaño de las entidades en disolución con la temperatura reducida, obtenido con resonancia magnética nuclear (ξ_s) y dispersión de luz dinámica (ξ). Para $3.5 < |\varepsilon \cdot 10^2| < 5$, la dispersión de luz dinámica da un tamaño aproximado de 1.16 nm para las entidades, coherente con los resultados de resonancia magnética nuclear (*modo lento*). A temperaturas reducidas superiores, las medidas de dispersión de luz dinámica apuntan a una lenta disminución del tamaño, en lo que parece una aproximación progresiva al valor 0.31 nm (*modo rápido*), correspondiente al tamaño molecular de la 3MP, aunque para $\varepsilon = 6.5 \cdot 10^{-2}$ el tamaño sigue siendo superior (~ 1 nm). Puesto que no se han realizado medidas a temperaturas más alejadas del punto crítico, no es posible confirmar si

esta aparente disminución se estabilizaría en 0.31 nm. Para $\varepsilon \leq 3.5 \cdot 10^{-2}$, las fluctuaciones de composición empiezan a dominar sobre los agregados, aunque estos no son destruidos, como pone de manifiesto su detección mediante resonancia magnética nuclear.

En la Figura 4.50 se muestran, asimismo, las predicciones de la Teoría de Anisimov-Sengers en su límite asintótico, para lo cual se emplean algunas de las expresiones indicadas en la Tabla 3.5 y que se indican a continuación a efectos de claridad en la exposición

$$\xi = \xi_0 \varepsilon^{-\nu} (1 + \xi_1 \varepsilon^{\Delta_s}) \quad (4.32)$$

$$\xi_0 = \bar{\xi}_0 \left(\frac{\bar{u} \Lambda}{\sqrt{c_t}} \right)^{2\nu-1} \quad (4.33)$$

$$\xi_1 = (2\nu - 1)(1 - \bar{u}) \left(\frac{\sqrt{c_t}}{\bar{u} \Lambda} \right)^{2\Delta_s} \quad (4.34)$$

utilizando para ello los parámetros obtenidos en el ajuste a la Teoría de Anisimov – Sengers (Tabla 3.6). Como puede observarse, el decaimiento de la longitud de correlación causado por las fluctuaciones críticas de concentración no explica los valores prácticamente constantes encontrados a temperaturas más alejadas del punto crítico.

Estos resultados son importantes en tanto que confirman la existencia en las muestras críticas de entidades cuyo radio es del orden de 1 nm. Esto está de acuerdo con el valor de longitud de correlación obtenido a partir de los datos de dispersión de luz dinámica a temperaturas muy alejadas de la temperatura crítica (Figura 4.23), así como con los datos de SAXS obtenidos por Jacob *et al* [41]. También puede explicar que la anchura de las funciones de correlación aumente al hacerlo $|T - T_c|$ (Figuras 4.10 a 4.12), ya que es lejos de T_c donde las contribuciones de las fluctuaciones de concentración y de los agregados pueden ser análogas, si bien debido al pequeño tamaño de estos no sea posible diferenciarlos por dispersión de luz.

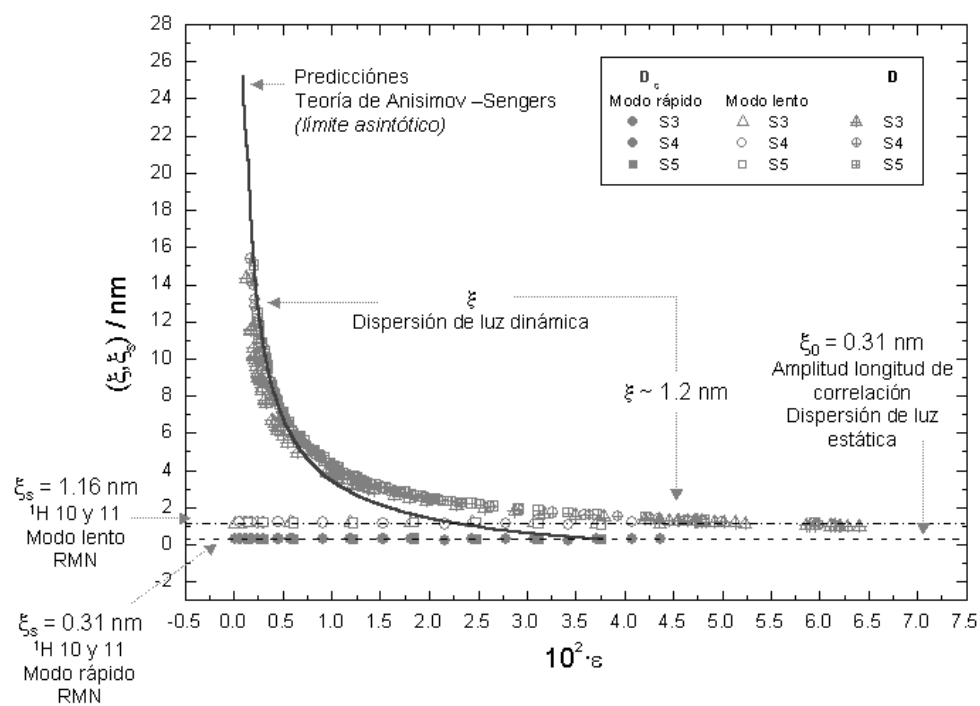


Figura 4.50. Tamaño de las entidades en disolución, obtenidas por dispersión de luz dinámica (ξ) y resonancia magnética nuclear (ξ_s). Se indican asimismo las predicciones de la Teoría de Anisimov-Sengers en su límite asintótico, así como la amplitud de la longitud de correlación obtenida de las medidas de dispersión de luz estática (ξ_0).

REFERENCIAS

- 1 A. Zielesny, D. Woermann, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **90**, 2215 (1994)
- 2 D. Beysens, Physica A, **118**, 250 (1983)
- 3 D. W. Oxtoby, J. Chem. Phys. **62**, 4, 1463 (1975)
- 4 S. P. Lee, A. J. Purvis, Chem. Phys. **24**, 191 (1977)
- 5 A. Onuki, K. Kawasaki, Suppl. Prog. Theor. Phys. **64**, 436 (1978)
- 6 A. Onuki, K. Kawasaki, Ann. Phys. **121**, 456 (1979)
- 7 A. Onuki, K. Yamazaki, K. Kawasaki, Ann. Phys. **131**, 217 (1981)
- 8 P. C. Hohenberg, B. I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1977)
- 9 K. Kawasaki, Ann. Phys. (NY) **61**, 1 (1970)
- 10 R. Perl, R. A. Ferrell, Phys. Rev. Lett. **29**, **51** (1972)
- 11 E. D. Siggia, B. I. Halperin, P. C. Hohenberg, Phys. Rev. B **13**, 2110 (1976)
- 12 B. I. Halperin, P. C. Hohenberg, E. D. Siggia, Phys. Rev. Lett. **32**, 1289 (1974)
- 13 M. A. Anisimov, S. B. Kiselev, J. V. Sengers, S. Tang, Physica A (Amsterdam) **188**, 487 (1992)
- 14 J. K. Bhattacharjee, R. A. Ferrell, R. S. Basu, J. V. Sengers, Phys. Rev. A, **24**, 1469 (1981)
- 15 M. Fixman, J. Phys. Chem. **36**, 310 (1962)
- 16 H. C. Burstyn, J. V. Sengers, J. K. Bhattacharjee, R. A. Ferrell, Phys. Rev. A, **28**, 1567 (1983)
- 17 J. K. Bhattacharjee, R. A. Ferrell, Phys. Rev. A **28**, 2363 (1983)
- 18 J. C. Niewoudt, J. V. Sengers, J. Chem. Phys. **90**, 457 (1989)
- 19 A. Oleinikova, M. Bonetti, J. Chem. Phys. **104**, 3111 (1996)
- 20 D. Beysens, A. Bourgou, G. Paladin, Phys. Rev. A **30**, 2686 (1984)
- 21 D. Beysens, A. Bourgou, G. Paladin, J. Phys. Lett. **44**, L-649 (1983)
- 22 M. A. Anisimov, J. Jacob, A. Kumar, V. A. Agayan, J. V. Sengers, Phys. Rev. Lett. **85**, 2336 (2000)
- 23 M. Wagner, O. Stanga, W. Schöer, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 5300 (2002)
- 24 D. Lombardo, F. Mallamace, N. Micali, G. D'Arrigo, Phys. Rev. E **49**, 1430 (1994)
- 25 J. Jacob, M. A. Anisimov, A. Kumar, V. A. Agayan, J. V. Sengers, Int. J. Thermophys. **21**, 1321 (2000)
- 26 J. Jacob, A. Kumar, M. A. Anisimov, A. A. Povodyrev, J. V. Sengers, Phys. Rev. E **58**, 2188 (1998)
- 27 J. S. Hager, M. A. Anisimov, J. V. Sengers, E. E. Gorodetskii, J. Chem. Phys. **117**, 5940 (2002)
- 28 A. J. Liu, M. E. Fisher, Physica A **156**, **35** (1989)
- 29 S. Y. Zinn, M. E. Fisher, Physica A, **226**, **168** (1996)
- 30 J. Thoen, R. Kindt, W. Van Dael, Phys. Lett. A, **76**, 455 (1980)
- 31 J. Thoen, R. Kindt, W. Van Dael, M. Merabet, T. K. Bose, Physica A, **156**, 92 (1989)
- 32 J. Hamelin, T. K. Bose, J. Thoen, Phys. Rev. A, **42**, 4735 (1990)
- 33 K. W. Wagner, Arch. Electrotech, **2**, 371 (1914)

34 *Free induction decay.*

35 T. Kato, T. Terao, M. Tsukada, T. Seimiya, J. Phys. Chem **97**, 3910, 1997

36 C. Hoheisel, H. Z. Richterring, Phys. Chem. N. F. **55**, 323 (1967)

37 H. Hamman, C. Hoheisel, H. Z. Richterring, Ber. Bunsenges- Phys. Phys. Chem. **76**, 249 (1972)

38 J. C. Allegra, A. Stein, G. F. Allen, J. Chem. Phys. **55**, 1716 (1971)

39 J. E. Anderson, W. H. Gerritz, J. Chem. Phys. **53**, 2584 (1970)

40 J.C. Lang, J.H. Freed, J. Chem. Phys. **56**, 4103 (1972)

41 J. Jacob, A. Kumar, S. Asokan, D. Sen, R. Chitra, S. Mazumber, Chem. Phys. Lett. **304**, 180 (1999)

5

CONCLUSIONES

En toute chose, il faut considerer la fin
Jean de La Fontaine

The important thing is not to stop questioning
Albert Einstein

Para el **sistema 3-metilpiridina (3MP) + H₂O + NaBr**, a tres concentraciones de sal ($X=0.14$, 0.15 y 0.16):

1. La **densidad** muestra una anomalía crítica débil, con $\alpha=0.11$. No pueden formularse conclusiones firmes sobre el carácter monótono o no del cruce a Campo Medio desde el punto crítico.
 2. La **susceptibilidad osmótica** y la **longitud de correlación** muestran un cruce no monótono desde comportamiento Ising en las cercanías del punto crítico a Campo Medio. El cruce puede describirse mediante la Teoría de Anisimov y Sengers.
 3. La **viscosidad** no muestra la existencia de ningún tipo de cruce especial, pudiendo explicarse su anomalía crítica con la Teoría de Acoplamiento de Modos. Los valores z_η están cercanos a las predicciones de la aproximación de segundo orden del Grupo de Renormalización.
 4. El **coeficiente de difusión colectivo** tiene un comportamiento difusivo en todo el intervalo de temperaturas medido. El **coeficiente reducido** muestra el comportamiento predicho por la Teoría de Acoplamiento de Modos. A las temperaturas analizadas, no existe indicación de la presencia de fenómenos de cruce debidos a una longitud de escala adicional en el sistema.
 5. La **dispersión de Maxwell - Wagner** no puede explicarse con una ley de escala simple y exponente $\beta=0.325$ en el intervalo de temperaturas estudiado. El estudio de la anomalía crítica de la **conductividad** no permite diferenciar entre $\vartheta=1-\alpha$ y $\vartheta=2\beta$ y, por lo tanto, proponer un mecanismo de conducción, aunque las desviaciones cuantificadas por χ^2 parecen indicar un cambio en dicho proceso al aumentar la concentración de sal.
-

6. El **coeficiente de autodifusión** del modo rápido corresponde a la difusión de las moléculas de 3-metilpiridina; el modo lento, con un tamaño superior a las predicciones derivadas del decaimiento de las fluctuaciones de concentración al alejarse el sistema del punto crítico, a agregados supramoleculares ricos en 3MP.

7. La **dinámica** de este sistema tiene dos contribuciones. En las cercanías del punto crítico, la contribución más importante son las fluctuaciones críticas de concentración; lejos de la transición, se observa la dinámica de agregados de un tamaño aproximado de 1.2 nm.
